ORSAY
Série A
N° d'Ordre
861

Inscrit aux archives
originales du Centre
de Documentation CNRS
sous le n° A.O. 6378

THESE

présentée

A L'UNIVERSITE DE PARIS-SUD

Centre d'Orsay

pour obtenir

le grade de Docteur ès Sciences Physiques

par

Jacques FLOUQUET

Thèse : Alliages dilués de Mn, Ce, Yb observés par orientation nucléaire.

Soutenue le 25 Novembre 1971 devant la Commission d'Examen.

MM. J. FRIEDEL Président

A. BLANDIN
I.A. CAMPBELL
R. TOURNIER
J.M. WINTER
} Examinateurs

ORSAY
Série A
n° d'Ordre
861

Inscrit aux archives
originales du Centre
de Documentation CNRS
sous le n° A.O. 6378

T H E S E

présentée

A L'UNIVERSITE DE PARIS-SUD

Centre d'Orsay

pour obtenir

le grade de Docteur ès Sciences Physiques

par

Jacques FLOUQUET

Thèse : Alliages dilués de Mn, Ce, Yb observés par orientation nucléaire.

Soutenue le 25 Novembre 1971 devant la Commission d'Examen.

MM. J. FRIEDEL — Président

A. BLANDIN
I.A. CAMPBELL
R. TOURNIER
J.M. WINTER
} Examinateurs

UNIV.
LEIDEN
BIBL.

à Françoise

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41543511_0008

REMERCIEMENTS

Le Professeur J. FRIEDEL m'a accueilli dans son laboratoire de Physique des Solides à la Faculté des Sciences d'Orsay. Je le remercie de sa disponibilité et de la positivité de ses conseils.

C'est grâce à l'aide de l'Institut de Physique Nucléaire, qui m'a hébergé pendant deux ans, que ce travail a pu être réalisé. Parmi son personnel, mes remerciements vont tout spécialement à Monsieur S. BUHLER qui dirige le service des Basses Températures. Son apport matériel a été primordial mais surtout son soutien moral a rompu mon isolement pendant la mise au point d'une technique expérimentale nouvelle au laboratoire.

B. COQBLIN a toujours été très réceptif aux questions d'un expérimentateur "inquiet". Son objectivité m'a aidé à approfondir de nombreux problèmes.

Le Dr. J.M. WINTER s'est intéressé à mes expériences. J'ai estimé sa compétence, notamment, dans le domaine des interactions hyperfines et regretté de ne pas avoir su le rencontrer plus souvent.

Je remercie le Dr. R. TOURNIER d'avoir toujours entretenu avec moi une coopération cordiale. Il s'est montré très critique vis à vis des expériences d'orientation nucléaire par des remarques fructueuses et spécialement stimulantes. C'est avec plaisir que je poursuis, actuellement, une collaboration encore plus étroite.

Le Professeur A. BLANDIN et I.A. CAMPBELL m'ont témoigné un intérêt amical, je suis sensible à leur présence dans le jury. Madame F. HARTMANN a souligné une incorrection dans l'interprétation des expériences, sa remarque a modifié la rédaction de cette thèse.

H. BERNAS m'a initié à la technique et à la compréhension des expériences d'implantation. Je l'en remercie ainsi que de son amitié constante. Je tiens à mentionner la fidélité de mes camarades M. RIBAULT, A. GAVIGNET et G. BELLESSA qui m'a encouragé. J. SANCHEZ a participé efficacement aux dernières expériences.

Messieurs M. DUTFOY, M. KOVALSKI, G. POUILLON, M. VIDAL ont réalisé le cryostat. J'ai ressenti leur empressement à résoudre les difficultés cryogéniques comme une faveur. J'ai apprécié le soutien de J. MOMMEJAT, J.C. LECOIN et F. HUON dans le monta expérimental et par la suite leur confiance lors du prêt d'appareils aussi indispensables qu'un détecteur de fuite dont j'étais démuni. Messieurs J. OBERT, J. FOURNET, A. FERRO ont préparé souvent, à une heure très matinale, des échantillons implantés.

Ma reconnaissance va à A. EYROLLES, R. ROYER du Laboratoire de Physique des Soli pour leur aide et à Mesdames LANOUZIERE et TOUCHANT qui ont assuré la frappe et les dessins de cette thèse.

TABLE DES MATIERES

CHAPITRE I : INTRODUCTION 1

CHAPITRE II : DESCRIPTION D'UNE IMPURETE MAGNETIQUE-CHAMP HYPERFIN . 4

2.1 Etat lié virtuel- Modèle d'Anderson 4

2.2 Description par l'hamiltonien d'échange 6

2.2.1. Limite $\pi U/\Delta > 1$. Impureté 3d .

2.2.2. Effet Kondo.

2.2.3. Application aux terres rares.

2.3. Information expérimentale 8

2.3.1. Mesure de résistivité.

2.3.2. Mesure d'aimantation.

2.4. Champ hyperfin 9

2.4.1. Ion libre.

2.4.2. Ion dans un isolant.

2.4.3. Impureté 3d dans un métal.

CHAPITRE III : ORIENTATION NUCLEAIRE DANS LES ALLIAGES DILUES . . . 12

3.1. Orientation nucléaire statique 13

3.2. Détection de l'alignement par la mesure de l'anisotropie γ 14

3.3. Lien entre l'anisotropie mesurée et l'aimantation 16
de l'impureté.

3.3.1. Modèle antérieur.

3.2.2. Effet Kondo et mesure statique.

3.3.3. Diffusion des électrons par le potentiel de l'impureté.

Apparition d'un moment magnétique.

3.4. Représentation de la mesure. 23

3.4.1. Couplage résonnant faible ($T>T_K$).

3.4.2. Couplage résonnant fort ($T<T_K$).

3.5. Expérience sur le Pt Co 25

CHAPITRE IV : REALISATION D'UNE EXPERIENCE D'O.N. 26

4.1. Obtention des basses températures par désaimantation adiabatique 26

4.1.1. Problème posé par l'emploi d'un sel paramagnétique.

4.1.2. Thermomètre par orientation nucléaire.

4.1.3. Réalisation d'une désaimantation adiabatique.

4.2. Mesures 30
4.2.1. Comptage.
4.2.2. Compteur NaI (Tl) Correction .

CHAPITRE V : METALLURGIE 35

5.1. Préparation des échantillons 35
5.1.1. Diffusion.
5.1.2. Irradiation.
5.1.3. Implantation.
5.2. Environnement de l'ion implanté 38
5.2.1. Ralentissement d'une particule chargée.
5.2.2. Position finale de l'ion.
5.2.3. Nature des défauts.
5.2.4. Environnement final.
5.3. Cas des ions étudiés 40

CHAPITRE VI : IMPURETES DE MANGANESE DANS LES METAUX NOBLES . . . 42

6.1. Remarques expérimentales 42
6.2. Champ hyperfin à saturation 43
6.3. Etude en champ magnétique 45
6.3.1. Déviation au modèle de couplage résonnant faible.
6.3.2. Estimation d'une température de Kondo. Modèle de couplage résonnant fort.
6.4. Influence des processus de relaxation 48
6.5. Mesures d'aimantation - Description de l'impureté . . . 49
6.6. Remarques sur les effets d'interaction en O.N. 52

CHAPITRE VII : ALLIAGES DILUES DE CERIUM ET D'YTTERBIUM 54

7.1. Les ions Ce^{3+}, Yb^{3+} dans les isolants 54
7.2. Impuretés de Cérium et d'Ytterbium dans les métaux . . . 55
7.2.1. Echange direct - Echange effectif.
7.2.2. Effet de champ cristallin.
7.3. Le cérium et l'Ytterbium dans un métal noble 59
7.3.1. Etude cristallographique.
7.3.2. Le cérium dans l'or et l'argent.
7.3.3. L'Ytterbium dans les alliages $\underline{Au}_{1-x}\ \underline{Ag}_{x}$ Yb.
7.4. Le La Ce : Estimation de la température de Kondo . . . 64

CONCLUSION. 69
REFERENCES 71
APPENDICE I : Paramètres nucléaires des isotopes observés . 74

CHAPITRE I

INTRODUCTION

PRINCIPE DE L'ORIENTATION NUCLEAIRE

Une impureté magnétique crée sur son noyau un champ hyperfin H_n; à basse température les noyaux s'orientent statiquement; la variation de cette orientation en fonction du champ magnétique traduit les propriétés de l'environnement électronique. Un moyen de détection consiste à opérer sur des noyaux radioactifs et à observer la distribution angulaire d'un rayonnement émis lors de la désintégration du radioélément.

L'orientation nucléaire (O.N.) est la méthode radioactive qui permet de travailler sur le plus petit nombre d'atome (10^{12}). Les problèmes d'interaction étant ainsi minimisés, elle est particulièrement adaptée à l'étude d'une impureté magnétique isolée dans les matrices métalliques. Ce sujet a suscité une activité intense depuis l'explication donnée par Kondo sur la présence d'un minimum de résistivité dans certains alliages magnétiques dilués.

PROBLEMES POSES

Dans une première période, nous avons observé des impuretés de Mn dissoutes dans des matrices de métaux nobles. Pour l'alliage Cu Mn nos mesures complètent celles faites précédemment à Oxford. Pour préciser l'influence de la force du couplage ($-2\Gamma \vec{S}.\vec{s}$) sur la mesure de l'anisotropie γ, nous avons étudié les alliages Ag Mn et $Au_{0,99}\ Ni_{0,01}Mn$)

Dans une deuxième période nous avons appliqué cette technique aux impuretés de Ce et d'Yb. Dans le cas particulier du Ce, l'O.N. constitue pratiquement la seule méthode hyperfine utilisable : les noyaux stables de Ce étant paire-paire ont un moment nucléaire nul. L'intérêt de ces deux terres rares est de présenter un couplage résonnant important avec les électrons de conduction; suivant le type de matrice hôte utilisé le mécanisme de mélange k f domine ou non l'interaction d'échange direct. La faible teneur utile en impureté permet de préparer les échantillons par implantation ionique.

Les mesures ainsi réalisées sur les alliages Au Ce, Ag Ce sont pour l'instant pratiquement uniques, seules existent des mesures de pouvoir thermoélectrique. Le système Au_{1-x} Ag_x Yb a été étudié par résistivité et par susceptibilité; l'O.N. doit permettre de déterminer la température de Kondo de l'impureté Yb dans son état fondamental. Enfin, récemment,pour trancher le différent entre mesures de résistivité et d'aimantation, nous avons observé par O.N. l'alliage La Ce : l'échantillon est préparé par simple irradiation d'une feuille de La dans un flux de proton.

PLAN

Nous rappelons, chapitre 2, les différents modes de description d'une impureté magnétique dissoute dans une matrice non magnétique et nous indiquons l'influence du couplage impureté-électron de conduction sur les mesures hyperfines.

Nous analysons, chapitre 3, les informations obtenues par O.N. : le champ hyperfin à saturation est défini sans ambiguité par la saturation de l'anisotropie en champ magnétique, la force du couplage Γ conditionne la description des propriétés hyperfines.

Dans le cas limite où la température de Kondo est inférieure à celle de l'O.N. le noyau est décrit par l'hamiltonien hyperfin de l'ion libre $\mathcal{H}_o$. Dans le cas contraire, les corrélations entre électrons ne permettent plus de traiter séparément le problème de l'apparition d'un moment localisé puis de son interaction avec les électrons de conduction. Le noyau semble alors décrit par un champ hyperfin unique proportionnel à l'aimantation $\langle s_z \rangle_d$ de l'impureté.

Un degré d'orientation suffisant est obtenu si les noyaux sont portés à des températures de l'ordre de 20 mK. Nous décrivons, chapitre 4, le dispositif expérimental réalisé en mentionnant l'aspect purement technologique et en indiquant les corrections faites pour passer de l'information expérimentale brute, qui est un nombre de coups dans une fenêtre d'énergie déterminée, à l'anisotropie, grandeur mesurée.

Un ion incident pénétrant dans un métal crée au cours de son ralentissement des défauts avant de se stabiliser dans une position du réseau. Ces phénomènes sont encor mal connus. Nous situons chapitre 5, les expériences d'implantation ionique et de recul d'un ion après réaction nucléaire en citant quelques résultats marquants. L'orientation nucléaire mesure la seule grandeur moyenne qu'est l'anisotropie γ, elle est donc mal adaptée à l'étude propre de l'implantation, en revanche la faible teneur en impureté minimise les effets de recouvrement impureté-défaut.

Les résultats des alliages de Mn sont analysés, chapitre 5, suivant la description du chapitre 3. La première grandeur, le champ hyperfin à saturation H_n (sat), est définie sans ambiguité. L'écart entre l'anisotropie mesurée, E_{exp}, et l'anisotropie calculée, E_{th}, dans l'hypothèse d'un couplage faible, s'interprête par l'existence d'un état Kondo à basse température. La force du couplage est précisée dans la représentation de couplage fort.

Les expériences réalisées sur les impuretés de terre rare implantées ne sont pas présentées (chapitre 6) de façon aussi détaillée car l'environnement local de l'impureté est mal défini. La dépendance en champ magnétique détermine cependant l'état fondamental de l'ion. Nous décrivons enfin, les résultats préliminaires du système La Ce qui indiquent une température de Kondo de 100 mk.

C H A P I T R E II

DESCRIPTION D'UNE IMPURETE MAGNETIQUE-CHAMP HYPERFIN

Les impuretés magnétiques dans les métaux non magnétiques sont toutes de transition 3d ou de terre rare 4f ou d'actinide (d - 5f). Elles sont bien décrites en champ magnétique fort par une théorie H.F. Nous rappelons les différents modes de description d'une impureté magnétique : modèle de Friedel-Anderson, hamiltonien d'échange, hamiltonien de Coqblin-Schrieffer. Ayant indiqué les résultats expérimentaux obtenus par résistivité et aimantation, nous décrivons les informations données par les mesures hyperfines.

2.1. Etat lié virtuel - Modèle d'Anderson

Le concept de niveau lié virtuel a été introduit par Friedel [1]; l'analyse en termes de déphasages de la diffusion résonnante des électrons de conduction par le potentiel de l'impureté permet d'interpréter l'essentiel des propriétés des impuretés de transition dans les matrices non magnétiques [2]. Anderson a donné une formulation équivalente [3][4] à l'aide de l'hamiltonien :

$$H = H_1 + H_2$$

H_o décrit la bande de conduction k et un état d sans dégénérescence orbitale avec deux orientations possibles de spin σ, $-\sigma$ (U est la répulsion coulombienne entre σ , $-\sigma$).

$$H_1 = \sum_k \varepsilon_k C_k^+ C_k + E \sum_\sigma n_{d\sigma} + U\, n_{d\sigma}\, n_{d-\sigma}$$

H_1 traduit l'interaction de mélange k - d :

$$H_2 = \sum_k V_{kd}\ C_{k\sigma}^+\ C_{d\sigma}^+ \ \cdots$$

Dans l'approximation H.F, l'apparition du magnétisme s'exprime par la condition :

$$U\, \rho_d\, (\varepsilon_F) > 1 \qquad (1)$$

Elle provient des conditions de self consistence liant les occupations moyennes des états d,σ $\langle n_\sigma \rangle$ et $\langle n_{-\sigma} \rangle$

$$\operatorname{tg} \pi \langle n_\sigma \rangle = \frac{\Delta}{E_\sigma - E_F}$$

$\rho_d(\varepsilon_F)$, Δ, E_σ sont respectivement la densité d'état d au niveau de Fermi, la largeur et la position du niveau lié virtuel :

$$\rho_d(\varepsilon_F) = \frac{1}{\pi} \frac{\Delta}{(E_\sigma - E_F)^2 + \Delta^2}$$

$$\Delta = \pi V_{kd}^2 \rho_k(\varepsilon_F)$$

$$E_\sigma = E + U \langle n_{-\sigma} \rangle$$

Le modèle d'Anderson traduit physiquement la situation du Mn qui correspond initialement à une demi-couche pleine. D'après la règle des sommes de Friedel, les états σ, -σ sont symétriques par rapport au niveau de Fermi (les déphasages, $\delta_\sigma^F = \pi n_\sigma$, vérifient la relation $\delta_\sigma^F + \delta_{-\sigma}^F = \pi$). Dans le régime non magnétique, le niveau lié virtuel est centré au niveau de Fermi ($E_{\pm\sigma} = E_F$), la condition de découplage (I) s'exprime par la relation : $\frac{\pi U}{\Delta} > 1$.

Un moyen simple de tenir compte de la dégénérescence orbitale d consiste à admettre qu'il existe, par direction de spin, $2\ell + 1$ modes de diffusion; $\rho_d(\varepsilon_F)$ s'écrit alors :

$$\rho_d(\varepsilon_F) = \frac{2\ell + 1}{\pi} \frac{\Delta}{(E_F - E_\sigma)^2 + \Delta^2}$$

La condition de découplage (I) est satisfaite plus facilement lorsque E_σ est proche de E_F, c'est à dire au milieu de la série des éléments 3d.

Le couplage V_{kd} va créer une différence d'énergie entre les électrons de conduction de spin σ et de spin -σ et provoquerun excès $\Delta N_{-\sigma}$ d'électrons -σ ($\Delta N_{-\sigma} = \frac{1}{\pi} \operatorname{tg} \delta_{-\sigma}$) et un défaut d'électrons σ. ($\delta_\sigma = \pi - \varepsilon$, $\delta_{-\sigma} = \varepsilon$). Cet effet de polarisation antiferromagnétique est compensé par un effet contraire d'hybridation k dans l'état d de type ferromagnétique; le processus d'écrantage n'est du qu'au niveau lié virtuel.

La dégénérescence d peut être décrite, dans le modèle d'Anderson, en introduisant le couplage d'échange J entre spin parallèle. Les conditions d'apparition de magnétisme de spin et d'orbite sont respectivement pour des impuretés 3d :

$$(U + 4J)\, \rho_d > 1$$

$$(U - J)\, \rho_d > 1.$$

Seule la condition de magnétisme de spin est remplie pour les impuretés 3d [5]. Pour les terres rares les deux conditions sont remplies.

L'évaluation de Δ pour les éléments 3d dans une matrice de Cu et d'Au est de 0,5 à 1 eV. Elle est nettement supérieure aux effets de champ cristallin et de couplage spin orbite de l'ordre de 10^{-2} eV [6] [7]. Une terre rare, par contre, a un niveau lié virtuel étroit, $\Delta \sim 0{,}02$ eV, plus faible que le couplage spin orbite. $\vec{J}$ sera un bon nombre quantique, les effets de champ cristallin seront supérieurs ou comparables à Δ.

Dans le domaine magnétique ($\frac{\pi U}{\Delta} > 1$), la théorie d'H.F. décrite représen bien une situation de champ magnétique fort où les processus de diffusion par renversement de spin sont faibles. Elle est moins adaptée au champ faible où les fluctuations $n_{d\sigma} - \langle n_{d\sigma} \rangle$ sont importantes. Les phénomènes de diffusion par spin flip ont été beaucoup étudiés depuis la découverte de leur importance par Kondo en 1964 [8].

2.2. Description par l'hamiltonien d'échange.

2.2.1. Limite $\frac{\pi U}{\Delta} >> 1$. Description de l'impureté 3d par un hamiltonien d'échange.

Dans la limite $\frac{\pi U}{\Delta} >> 1$, l'interaction de mélange entre l'impureté de spin S et les électrons de conduction de spin s peut se ramener à un hamiltonien d'échang (Transformation de Schrieffer Wolf [9]).

$$\mathcal{H} = -2\, \Gamma\, \vec{S}.\vec{s} \qquad \text{(II)}$$

La force Γ du couplage résonnant se calcule simplement en identifiant les expressions de l'aimantation à saturation des deux modèles :

$$\Gamma\rho = \frac{1}{\pi}\,(\delta_\sigma - \pi - \delta_{-\sigma})$$

$$\Gamma = \frac{V_{kd}^2\, U}{E_o(E_o + U)} \qquad \text{avec } E_o = E - E_F \qquad \text{(III)}$$

Elle correspond à un couplage antiferromagnétique de signe opposé à l'échange dire $\vec{S}.\vec{s}$.

2.2.2. Effet Kondo.

Kondo, en 1964, a montré par un calcul de perturbation au troisième ordre en Γ que l'existence d'un minimum de résistivité, observé à basse température dans certains alliages magnétiques 3d, est interprétable à l'aide de l'hamiltonien d'échange (II) avec $\Gamma < 0$.

Le calcul de perturbation d'un certain nombre de grandeurs comme la résistivité et l'aimantation présente une divergence au-dessous d'une certaine température T_K, appelée température de Kondo :

$$T_K = T_F \exp - \frac{1}{2|\Gamma|\rho}$$

Pour $T < T_K$, on ne peut plus traiter certains problèmes dans une théorie de perturbation. De nombreuses théories [10] indiquent l'existence d'un état singulet à 0°K.

2.2.3. Application aux terres rares. Validité de l'hamiltonien d'échange.

Le couplage spin orbite étant important, les terres rares sont décrites à partir d'états de base $|J, M>$, J étant le moment cinétique total. L'hamiltonien (II) s'exprime par :

$$\mathcal{H} = - 2 \Gamma (g_J - 1) \vec{s}. \vec{J}. \qquad (IV)$$

Dans le cas du Ce, $g_J - 1 = - \frac{1}{7}$, l'existence d'un minimum de résistivité correspondrait à $\Gamma > 0$ qui traduit l'échange direct électron localisé-électron de conduction. Le problème de la représentation de l'hamiltonien (IV)se pose.

Coqblin et Schrieffer [11] ont traité le cas du mélange, impureté de Ce dans l'état $J = \frac{5}{2}$-électron de conduction, en tenant compte à la fois de la diffusion de spin et d'orbite. L'hamiltonien est celui d'Anderson avec un mélange qui couple un électron localisé 4f (J, $J_Z = M$ opérateur de création C_M^+) aux états de conduction ($k, \ell = 3$, $j = \frac{5}{2}$, $j_Z = M$ opérateur de création C_{kM}^+). Les transitions ΔM ne sont plus limitées uniquement au cas 0 ± 1 de l'hamiltonien (IV). Dans l'approximation de Schrieffer Wolff, l'interaction k-f s'écrit :

$$\mathcal{H} = - \sum \Gamma_{kk'} (C_{k'M'}^+ C_M^+) (C_{M'} C_{kM} - \frac{\delta_{M,M'}}{2j+1} \sum_{M''} n_{M''} \qquad (V)$$

$\Gamma_{kf,kf}$ est donné par (III). L'existence d'un minimum de résistivité correspond bien à $\Gamma < 0$.

La difficulté dans l'échange direct provient du fait que lors du développement de l'intégrale d'échange en harmoniques sphériques, différentes composantes de l'onde plane peuvent être diffusées (addition de 3 moments angulaires, ℓ composante de l'onde plane, L orbitale de l'impureté, λ potentiel d'échange). Pour un mécanisme résonnant, pratiquement seule l'onde plane $\ell = L$ est diffusée [12]. Cet aspect peut se manifester dans une mesure hyperfine car les termes $\ell = 0$ ou $\ell = 2$ ont une contribution très différente. Dans l'hypothèse restrictive d'une seule diffusion $\ell = 3$, Coqblin a montré que l'échange direct se met sous la forme (V) avec $\Gamma > 0$. (pas de minimum de résistivité)[13].

La plupart des terres rares correspondent aux cas $\Gamma > 0$; le niveau lié virtuel 4f est loin du niveau de Fermi. Le Ce et l'Yb, par contre, peuvent présenter un couplage résonnant important avec les électrons de conduction. Ces terres rares anormales passent, suivant le type de matrice, d'un modèle $\Gamma > 0$ à celui $\Gamma < 0$.

2.3. Information expérimentale.

L'influence des processus de renversement de spin est illustrée expérimentalement par les mesures de résistivité et d'aimantation.

2.3.1. Mesure de résistivité. Signe de Γ.

Pour une impureté magnétique dissoute dans une matrice de métal normal, le signe de Γ se manifeste par la présence $\Gamma < 0$ ou l'absence $\Gamma > 0$ d'un minimum de résistivité. Pour les éléments 3d magnétiques ($\frac{\pi J}{\Delta} > 1$), l'observation d'un minimum de résistivité est un caractère général. Pour les terres rares "classiques", les résultats s'interprètent par une diffusion due à un échange direct ($\Gamma > 0$), l'impureté étant soumise aux effets de champ cristallin.

Les alliages La Ce, Y Ce, Al_3 Ce présentent un minimum de résistivité. Les expériences sur l'Al_3 Ce montrent clairement l'existence combinée des effets Kondo et de champ cristallin [14].

2.3.2. Mesure d'aimantation.

La situation des terres rares classiques est celle rencontrée en magnétisme des isolants. Une mesure d'aimantation permet de déterminer les paramètres de champ cristallin. Lorsque le niveau lié virtuel se rapproche du niveau de Fermi, le couplage résonnant k-f domine : l'effet Kondo se superpose aux effets de champ cristallin. Yoshida et al ont mis en évidence dans l'Y Ce, de T_K voisine de 20 K, un splitting cristallin de 89 et 206 K [15].

Les mesures d'aimantation, dans les alliages dilués 3d, montrent l'importance des effets d'interaction et donc la difficulté d'étude de l'impureté isolée. Tholence et Tournier [16] observent, dans le Cu Fe, que ces interactions ne deviennent négligeables que pour une distance entre impuretés supérieure à 11 Å; pour une concentration C en Fe, le nombre de paires magnétiques est égal à 520 C^2. Pour étudier le problème de l'impureté isolée, il faut travailler avec des alliages très dilués : c'est là l'avantage des techniques radioactives. Dans le cas des terres rares, Γ est faible, les températures d'ordre sont moins élevées [17].

Tholence et al ont extrait, par une analyse en concentration, l'aimantation $\mathcal{M}$ de l'impureté isolée : en champ magnétique faible, la loi de variation est en $\frac{1}{T+T_K}$ avec $T_K = 30$ K. Manhes [18] a montré récemment que cette dépendance simple n'est valable que pour une gamme de température donnée. Nous reviendrons sur cet aspect, chapitre 6.

La comparaison des expériences d'effet Mössbauer et d'aimantation sur l'alliage Cu Fe [16] montre que la proportionnalité, champ hyperfin-aimantation, est vérifiée dans un large domaine de part et d'autre de la température de Kondo [19]. La possibilité, émise par Heerger [20], d'avoir statiquement au-dessous de T_K un nuage de polarisation antiferromagnétique hors du site de l'impureté est ainsi infirmée.

2.4. Champ hyperfin.

2.4.1. Ion libre.

L'interaction hyperfine entre un électron $\vec{\ell}$, $\vec{s}$ et un noyau de moment $\vec{I}$ s'écrit :

$$H = - g g_n \mu_B \mu_n \left[\frac{8\pi}{3} \delta(r)\, \vec{s}.\vec{I} + \frac{\vec{\ell}.\vec{I}}{r^3} + \frac{3(\vec{s}.\vec{r})\,(\vec{I}.\vec{r})}{r^5} - \frac{\vec{s}.\vec{I}}{r^3}\right]$$

Le premier terme de contact n'est différent de zéro que pour les électrons s, le second décrit l'interaction orbitale, le troisième l'interaction dipolaire de spin. Les valeurs de H_c ($H_c = \frac{8\pi}{3} g \mu_B |\psi(0)|^2$) et de H_L ($H_L = g \mu_B \langle r^{-3} \rangle_d$) pour une configuration $3d^n$, 4s' des atomes de Fe et de Mn sont [21] :

	Mn	Fe
H_L en Moe	0,46	0,56
H_C en Moe	3,7	3,8

Dans une théorie H.F. restreinte (sous couche nl de même fonction d'onde radiale), le champ hyperfin de l'ion Mn^{2+}, état S, est nul : l'expérience donne 700 Koe. La levée de la restriction d'une fonction d'onde radiale indépendante du spin explique cette valeur. L'interaction d'échange, entre les électrons des sous couches incomplètes de moment total S et les électrons s, crée sur le noyau un champ hyperfin H_{cp} appelé champ de polarisation des couches internes. H_{cp} est égal à :

$$H_{cp} = \frac{8\pi}{3} g \mu_B S \sum_{ns} |\psi_{ns\uparrow}(0)|^2 - |\psi_{ns\downarrow}(0)|^2$$

Pour les éléments 3d, de configuration $3d^n$, le rapport $R_o = \frac{H_{cp}}{2S}$ est presque constant et égal à :

$$R_o = - 125 \text{ Koe}/\mu_B.$$

Le terme de spin dipolaire s'annule pour des états à symétrie sphérique, le terme orbital pour des couches pleines et demi-pleines.

Sauf cas particulier des ions Eu^{2+}, Gd^{3+}, l'interaction hyperfine des terres rares est essentiellement orbitale. Elle s'écrit alors :

$$\mathcal{H} = 2\, g_n\, \mu_n\, \mu_B \langle r^{-3} \rangle \langle J|\, N\, |J\rangle\, \vec{I}.\vec{J} = A_J\, \vec{I}.\,\vec{J}$$

$\langle J|\, N\, |J\rangle$ est tabulé par Abragam et Bleaney[22]. Le tableau ci-dessous représente le champ hyperfin du Ce^{3+} et de l'Yb^{3+} évalué dans une approximation de champ magnétique fort ($J_Z = J$) :

	Ce^{3+}	Yb^{3+}
H_n^o (sat)	1,9 Moe	4,1 Moe

2.4.2. Ion dans un isolant.

L'ion de terre rare placé dans un solide isolant ou métallique subit principalement de la part du milieu, des effets de champ cristallin qui définissent à basse température son état fondamental $\langle J_Z \rangle_\Gamma$ dans la représentation Γ. Le champ hyperfin à saturation est alors égal à :

$$H_n\ (sat) = H_n^o\ (sat) \times \frac{\langle J_Z \rangle_\Gamma}{J}$$

En symétrie octaédrique les configurations d^3, d^4, d^5, d^8 (V^{2+}, Cr^{2+}, Mn^{2+}, Ni^{2+}) des ions de transition ont un moment orbital bloqué. La contribution hyperfine est alors principalement celle du terme de polarisation des couches internes, le couplage spin orbite peut introduire cependant une faible contribution orbitale. Les configurations d^6, d^7 ont un moment orbital non bloqué, la contribution de H_L est importante.

2.4.3. Impureté 3d dans un métal. Déviation du rapport $\frac{H_n(sat)}{\mu_{sat}}$.

Pour une impureté 3d dissoute dans un métal normal, le rapport R du champ hyperfin à saturation par l'aimantation à saturation diffère du rapport R_o de l'ion libre :

Exemple	Cu Mn	Cu Fe
R	-70 Koe/μ_B	- 45 Koe/μ_B

Cet écart traduit le fait que l'aimantation de l'impureté peut provenir de termes ayant des contributions hyperfines très différentes. Le mélange k-d ne se fait pratiquement qu'avec des états de conduction k, $\ell = 2$. Avec cette restriction, on ne peut pas interpréter les déviations du rapport R. L'échange direct, lui, peut coupler des électrons de conduction $|k, \ell = 0\rangle$ à l'état d. En supposant que seul

ce mode ait lieu, l'état $|k, \ell = 0>$ va créer, sur le noyau un terme de contact s important $R_S \sim 1$ Moe/μ_B.

Dans cette hypothèse extrême, Hirst[23] a calculé l'écart $R - R_o$:

$$R - R_o = \Gamma_2 \rho R_S$$

Γ_2 est la constante d'échange direct ; d'origine atomique elle est constante pour les éléments 3d et de l'ordre de 0,1 eV. Pour les métaux normaux ($\rho \sim 0{,}16$ eV^{-1} $atome^{-1}$ $spin^{-1}$), R serait constant et égal à -110 Koe/μ_B.($R_S \sim 1$ Moe/μ_B)

Un facteur supplémentaire d'atténuation peut résider dans l'existence de termes orbitaux[23] [24]. Pour le Cu Fe, aucune observation expérimentale ne confirme cette présence. Elle est démontrée pour l'Au V, par l'étude en température du Knight shift du Vanadium[25].
L'hybridation de la bande de conduction de la matrice constitue enfin une autre source de déviation [26].

C H A P I T R E III

ORIENTATION NUCLEAIRE DANS LES ALLIAGES DILUES

Après un rappel du formalisme de l'orientation nucléaire, nous étudions le lien entre l'anisotropie mesurée E_{exp} et l'aimantation $\langle S_Z \rangle$ de l'impureté. Le calcul des paramètres d'orientation B_K dépend de l'image choisie pour représenter S. Il pose donc le problème de la nature de S. (Théorie de fluctuation de spin- Effet Kondo).

Les résultats expérimentaux sont analysés, dans l'image d'un moment localisé S, en fonction de la force du couplage résonnant Γ qui décrit l'interaction de S avec les électrons de conduction. Les difficultés de lier l'anisotropie mesurée à l'aimantation de l'impureté sont spécifiques au problème d'une impureté isolée en interaction résonnante. Lorsque les interactions entre impuretés sont fortes, le moment magnétique S est aligné dans le champ moléculaire; par rapport à cet axe Z, l'interaction hyperfine est

$$H = A\, I_Z\, S_Z \qquad \text{avec } S_Z = S$$

Pour définir un seul axe de quantification Z dans les ferromagnétiques, on utilise un champ extérieur qui aligne les domaines.

3.1. Orientation nucléaire statique (O.N.).

Aux températures atteintes expérimentalement, seule l'aimantation électronique est en général saturable. Un ensemble de noyaux d'état de spin $|I_o, M\rangle$ et de moment magnétique μ a un degré d'orientation détectable si l'énergie magnétique μH est voisine de kT. Pour $\mu = \mu_N$, $I_o = 1$, cette condition est réalisée dans un champ magnétique de 100 Koe à une température de 3 mK. Il est difficile de produire un effet d'orientation par l'effet d'un seul champ magnétique extérieur. Une impureté magnétique, par contre, crée sur son noyau un champ hyperfin H_n suffisant $|H_n \sim 10^3$ Koe| pour qu'un effet mesurable soit obtenu à des températures de l'ordre de 30 mK.

L'orientation nucléaire est décrite par les moments d'orientation f_k [27]. Les trois premiers sont :

$$f_o = 1$$

$$f_1 = \frac{1}{I} \sum_M W_M M$$

$$f_2 = \frac{1}{I^2} \left| \sum_M W_M M^2 - \frac{1}{3} I [I + 1] \right|$$

W_M est le degré d'occupation de l'état $|I_o, M\rangle$ et se calcule simplement si $|I_o, M\rangle$ est état propre de l'hamiltonien hyperfin avec l'énergie propre E_M.

$$W_M = \frac{e^{-E_M/kT}}{\sum_M e^{-E_M/KT}}$$

Le tableau suivant [27] représente le calcul de ces moments à haute température dans le cas d'une interaction magnétique décrite par l'hamiltonien :

$$\mathcal{H} = g_n \mu_n \vec{H}.\vec{I}$$

et dans celui d'une interaction quadrupolaire pour laquelle :

$$\mathcal{H} = P \left[M_I^2 - \frac{1}{3} I (I+1)\right]$$

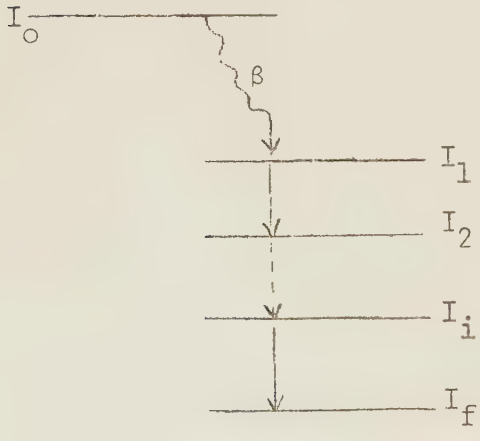
hamiltonien I = 1 / moment	$g_n \mu_n \vec{H}_n.\vec{I}$	$P\left\|M_I^2 - \frac{1}{3}(I+1)\right\|$
f_o	1	1
f_1	$\frac{2}{3}\frac{\mu H}{kT}$	0
f_2	$\frac{2}{9}\frac{(\mu H)^2}{(kT)^2}$	$-\frac{2}{9}\frac{P}{kT}$

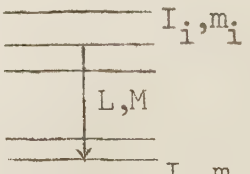
Si l'interaction hyperfine est complexe, la décomposition des fonctions propres $|i>$ d'énergie propre E_i suivant la base $|I_o, M>$ permet de calculer ces moments :

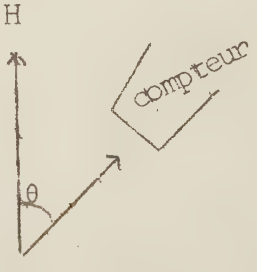
$$|i> = \sum \alpha_{iM}|M> \qquad W(M) = \sum_i |\alpha_{iM}|^2 W_i \qquad W_i = \frac{e^{-E_i/kT}}{\sum e^{-E_i/kT}}$$

3.2. Détection de l'alignement par la mesure de l'anisotropie γ.

Si un ensemble de noyaux radioactifs I_o a une durée de vie τ suffisamment longue, ils sont thermalisés par le réseau ($\tau \gtrsim 1$ sec). En se désintégrant ils émettent des rayonnements γ_i caractéristiques d'une transition donnée







La distribution angulaire d'une transition γ_i observée de moment angulaire (L,M) est la somme sur les états $(I_i, \mathcal{M}_i)$ des différentes transitions, (L,M) issues des états $(I_i, \mathcal{M}_i)$ et pondérées par les populations de $(I_i, \mathcal{M}_i)$. Si les niveaux intermédiaires ont une durée de vie courte, ces populations sont liées directement à celle du noyau parent (I_o, M_o). La distribution angulaire de toutes les composantes (L,M) s'exprime par la relation :

$$W(\theta) = \sum_{k \text{ pair}} B_k U_k F_k P_k (\cos\theta)$$

La sommation sur k pair résulte du fait que le rayonnement γ a une parité définie. La restriction sur k est une propriété d'addition des moments angulaires. Seule l'anisotropie γ de schéma de désintégration I supérieur à 1 est observable. Le facteur $F_K P_K (\cos\theta)$ traduit la transition observée . F_K est égal à :

$$F_K = (-1)^{I_f - I_i - 1} \sqrt{2I_i+1}\ (2L_i+1)\ C(L\ L\ k,\ 1-1)\ W(I_i I_i LL,\ kI\ I_f)$$

W représente le coefficient de Racah, C celui de Clebstch Gordon. Les facteurs F_k ont été tabulés par Ferentz et Rosenzweig [28]. $P_K (\cos\theta)$ est le polynôme de Legendre d'ordre k.

$B_K U_K$ décrit le noyau I_i. B_K sont les paramètres d'orientation du noyau I_o qui sont liés aux moments f_k par la relation

$$B_k(I) = \binom{2k}{k} I^k \left[\frac{(2k+1)(2I+1)(2I-k)!}{(2I+k+1)!}\right]^{1/2} f_k(I)$$

Blin Stoyle et Grace [29] ont tabulé B_K, en fonction du paramètre $\beta = \frac{\mu H_n}{IkT}$, pour une interaction magnétique. A "haute température" seul le paramètre B_2 est important il s'exprime par :

$$B_2(I) = \frac{1}{6}\beta^2 \sqrt{\frac{1}{5} I(I+1)(2I+3)(2I-1)}$$

U_K décrit la "désorientation" provoquée par les transitions non observées des noyaux intermédiaires : $I_b \xrightarrow{L_b} I_c$

$$U_K = \sqrt{2I_b+1}\ \sqrt{2I_c+1}\ (-1)^{I_b+I_c-L_b}\ W(I_b I_b I_c I_c; kL_b)$$

Cette description se complique lorsque la transition observée possède plusieurs composantes électromagnétiques. Les isotopes étudiés correspondent à des schémas de désintégration soit simples (^{54}Mn, ^{60}Co, ^{137m}Ce) soit déjà étudiés (^{175}Yb). Ils sont décrits appendice 1.

Si tous les paramètres U_K F_K sont connus, W (O) détermine β. Si T est connu, on a là un moyen de déterminer H_n. Expérimentalement W (θ) se mesure en comptant pour un temps donné (de l'ordre de dix minutes), le nombre d'impulsions de la transition γ_i. (T est la température de l'expérience). Pour normaliser W (θ), on effectue à haute température un comptage N^∞ (θ). L'anisotropie γ_i est définie par le rapport :

$$E(\theta) = \frac{N^\infty(\theta) - N(\theta)}{N^\infty(\theta)}$$

3.3. Lien entre l'anisotropie mesurée et l'aimantation de l'impureté.

Si le tenseur hyperfin est isotrope, l'interaction hyperfine magnétique du noyau de spin I avec le moment localisé S est décrite par l'hamiltonien :

$$\mathcal{H}_o = A\,\vec{I}\,.\,\vec{S} - g\mu_B\,\vec{H}.\vec{S} - g_n\,\mu_n\,\vec{H}.\vec{I}$$

Dans cette description, le moment localisé est supposé libre. A cause du couplage avec le réseau, les états $|S, S_Z>$ ont une durée de vie finie et éventuellement des déplacements en énergie importants. Dans ce dernier cas, le réseau n'est plus traité comme un réservoir infini. Sa notion même est à reconsidérer. Un mode d'interaction est l'hamiltonien d'échange :

$$\mathcal{H} = -2\Gamma\,\vec{S}.\,\vec{s}$$

Dans une expérience d'orientation nucléaire faite sur des éléments de tem de vie long, on détecte les propriétés instantanées des noyaux à l'équilibre thermique. Les paramètres d'orientation B_K se calculent en toute rigueur à partir des valeurs $<I_Z^k>$ exprimées en fonction de la matrice densité :

$$<I_Z^k> = \frac{\text{Trace} <I_Z^k \rho>}{\text{Trace} <\rho>}$$

3.3.1. Modèle antérieur

Pour évaluer ces paramètres, l'expérimentateur a invoqué des effets de relaxation [30,31,32,33,34]. Pour simplifier nous considérons un moment localisé S = 1/2 dans un champ magnétique extérieur H. Il est libre pour le noyau, c'est à

dire sans interaction avec le réseau, si les durées de vie τ_1 et τ_2 des états de spin $|\frac{1}{2}, \frac{1}{2}\rangle$ et $|\frac{1}{2}, -\frac{1}{2}\rangle$ sont longues par rapport à une période de Larmor nucléaire T_n. Dans l'hypothèse d'un temps de relaxation τ_e de l'impureté isotrope, cette condition est réalisée si :

$$\tau_e > T_n$$

car τ_1 et τ_2 sont liées à τ_e par les relations :

$$\frac{1}{\tau_e} = \frac{1}{\tau_1} + \frac{1}{\tau_2}$$

$$\frac{1}{\tau_1} = (1 - p_e) \times \frac{1}{\tau_e}$$

$$\frac{1}{\tau_2} = (1 + p_e) \times \frac{1}{\tau_e}$$

p_e est le facteur de polarisation de l'impureté : $p_e = \text{th} \frac{g\mu_B H}{2kT}$

Si le temps de relaxation τ_e est lent par rapport à T_n, le noyau est décrit uniquement par l'hamiltonien $\mathcal{H}_o$. Cette situation correspond au modèle de relaxation lente.

Si au contraire τ_e est rapide par rapport à T_n, le noyau est décrit par un champ hyperfin H_n proportionnel à l'aimantation des niveaux liés virtuels $\langle S_Z \rangle$ et par les fluctuations éventuelles de H_n qui se détectent ici par des méthodes dynamiques mais sont inobservables par orientation nucléaire. La mesure de l'anisotropie γ est celle de l'aimantation locale $\langle S_Z \rangle$ de l'impureté. La variation de H_n en champ magnétique faible permet d'évaluer la température de Kondo lorsque Γ est négatif. Si la susceptibilité varie en $\frac{1}{T+\theta}$, la relation utilisée est :

$$\frac{H_n}{H_n(\text{sat})} = \frac{\mu^2_{\text{eff}}/\mu_{\text{sat}}}{3k(T+\theta)} \quad H \text{ avec } \theta = T_K \text{ ou } 4{,}5\ T_K \quad (1)$$

A la limite des champs magnétiques forts, $\langle S_Z \rangle$ est égal à S. L'anisotropie se sature, ce qui détermine sans ambiguité la constante hyperfine A et le champ hyperfin à saturation H_n (sat) :

$$H_n(\text{sat}) = \frac{AS}{g_n \mu_n}$$

Ce mode de découplage fait intervenir la notion de temps, absente dans une mesure statique comme l'orientation nucléaire et l'aimantation. Lorsque les processus de mélange entre niveaux ont un ordre de grandeur comparable aux fluctuations thermiques, les électrons de conduction ne peuvent plus être traités comme un réservoir infini. Cette simplification n'est pas valable au dessous de la température de Kondo où le moment localisé S et les électrons de conduction ne constituent plus deux ensembles séparés en simple interaction par un hamiltonien d'échange. L'existence d'un moment localisé est un phénomène coopératif auquel participent tous les électrons de conduction.

Les méthodes spectroscopiques (R.M.N. effet Mössbauser) analysent les phénomènes par rapport à une fréquence donnée et correspondent à une étude en temps. En effet Mössbauer, la condition $\tau_e > T_n$ est celle d'observation d'un spectre magnétique en champ nul. A 1°K, pour le Cu ^{57}Fe, τ_e est plus rapide que T_n, il faut appliquer un champ magnétique pour observer l'impureté, qui est décrite alors par un champ hyperfin. Pour les terres rares, comme l'Ytterbium dans l'or, le spectre est visible en champ nul (Imbert - Gonzales).

3.3.2. Effet Kondo et mesure statique.

A la limite des champs magnétiques "forts" ($g\mu_B H > kT_K$), l'impureté magnétique peut être décrite par l'hamiltonien :

$$\mathcal{H} = - g\mu_B \vec{H}.\vec{S} - 2\, r\, \vec{S}.\vec{s}$$

Sans perturbation, ($r = 0$), l'impureté de moment S suit une loi de Curie :

$$\chi_o = g^2 \mu_B{}^2 \frac{S(S+1)}{3\,kT}$$

Les électrons de conduction sont peu polarisés car l'énergie magnétique et l'interaction d'échange sont faible vis à vis de l'énergie de Fermi ($\frac{g\mu_B H}{E_F} \ll 1$). L'interaction d'échange crée, au premier ordre en r, un déplacement d'énergie $\varepsilon_k - \varepsilon_k^o$

$$\varepsilon_{k\sigma} = \varepsilon^o_{k\sigma} + 2\,J\,\langle S_z \rangle\,\sigma$$

qui donne une contribution supplémentaire à la susceptibilité χ_o du système non perturbé :

$$\chi_1 = \chi_o\, 2\, r\, \rho$$

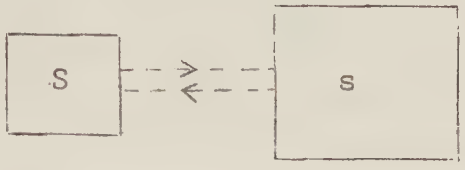
Au deuxième ordre en Γ, l'aimantation de l'impureté est modifiée (10-20) :

$$\chi_2 = \chi_o \ (2 \Gamma \rho \ )^2 \ \mathrm{Log} \ \frac{kT}{E_F}$$

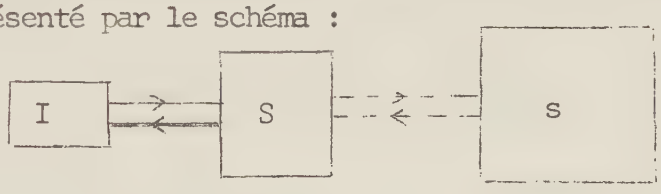
Une sommation, à tous les ordres en Log kT, donne une susceptibilité totale χ égale à :

$$\chi = \chi_o \ (1 + \frac{2 \Gamma \rho}{1-2 \Gamma \rho \ \ \mathrm{Log} \ \frac{kT}{E_F}})$$

Ce calcul diverge pour $T < T_K$. Par contre, pour $\Gamma > 0$ ou $\Gamma < 0$ mais $T >> T_K$, la contribution des électrons de conduction reste faible. La situation peut être représentée par le schéma classique de R.P.E. :



Le rôle de s est celui d'un réservoir qui participe seulement au mode de relaxation de l'impureté S. L'occupation des états $|S, S_Z>$ est pratiquement fixée par l'énergie non perturbée des états $|S, S_Z>$. Cette discussion s'applique aussi au calcul des moments d'orientation f_k (I). Le noyau est décrit par l'hamiltonien $\mathcal{H}_o$ et est représenté par le schéma :



Avant d'aborder le problème de la description de l'interaction noyau-impureté au-dessous de T_K, il faut remarquer que l'aimantation $<S_Z>$ de l'impureté peut être sensible au couplage hyperfin en champ magnétique faible ($AI \sim 50$ Oe). Le calcul pour $H \sim 10$ Oe dans le cas du Cu Mn montre que $<S_Z>$ suit, au-dessous de 20 mK, une loi de Curie Weiss avec $\theta \sim 1$ mK. Cette influence peut être détectée dans une mesure d'aimantation faite à très basse température. Ce facteur a jusqu'à présent toujours été négligé.

3.3.3. Diffusion des électrons par le potentiel de l'impureté. Apparition d'un moment magnétique.

Pour préciser la situation au-dessus de T_K, nous reprenons le schéma de l'ion T de transition qui a un électron d sans dégénérescence orbitale. L'ion T donne cet électron à la bande de conduction. Le potentiel ainsi produit conserve un caractère d et diffuse de façon résonnante les états de conduction $|k,\ell = 2>$. Friedel [1] exprime la règle de ce problème à N corps en indiquant que l'écrantage de l'excès de charge positive a lieu dans la cellule unité. Il est décrit par la notion de deux niveaux liés virtuels d formés de deux parties de spin (densité, $\rho_{d\sigma}$, $\rho_{d-\sigma}$) exerçant entre elles une répulsion coulombienne U (chapitre 2).

Pour l'impureté, l'existence d'un moment localisé est un phénomène coopératif. Le spin localisé S n'est pas une grandeur donnée comme en magnétisme des isolants mais dépend des paramètres de diffusion des électrons de conduction. En théorie Hartree Fock, l'énergie E du système résonnant est fixée par le mélange V_{kd} et la répulsion U thèse Coqblin [5])

$$E = E_o + U\, n_\sigma\, n_{-\sigma} - \frac{\Delta}{\pi} \sum_\sigma \text{Log}\, \frac{G}{\Delta} \sin\, \pi n_\sigma$$

G est une énergie de cut-off . L'aimantation à saturation M de cet état Γ est donnée par la position E_σ et la largeur Δ (les deux niveaux liés virtuels σ et $-\sigma$ sont symétriques par rapport au niveau de Fermi).

$$m = \frac{1}{\pi}\ (2\ \text{Arcotg}\ \frac{E_\sigma}{\Delta} - \pi) \qquad (3)$$

Pour le Cu Mn,à haute température, l'impureté est décrite par un moment magnétique S et une loi de Curie. L'état Γ_M ainsi défini semble être isolé par rapport à des états excités éventuels.

A bas champ magnétique et à basse température, cette situation est inversée. L'état fondamental de l'impureté est un singulet Γ_o. Il correspondà l'image de deux niveaux liés virtuels d demi plein centrés au niveau de Fermi. Γ_M est alors un état excité. Lorsque la température est supérieure à une certaine valeur T_{sf}, les effets de corrélation sur l'impureté sont moyennés; tout se passe comme si la largeur Δ des niveaux liés virtuels se rétrécissait. Pour $T < T_{sf}$, la largeur apparente tend vers Δ, les conditions de découplage ne sont plus remplies.

Pour traduire les excitations continues de Γ_o vers des états magnétiques, on peut utiliser aussi un schéma de configurations où Γ_o est l'état fondamentale d'un continuum d'états possibles Γ_i dont l'occupation totale, à cause de l'écrantage est l'unité. Ce modèle traduit qualitativement la décroissance de la résistivité R, lorsque la température augmente. A 0°K, seul Γ_o est occupé, la diffusion

résonnante est maximum. Les états supérieurs ont des sections efficaces de diffusion inférieures. Lorsqu'ils vont être occupés, la résistivité va diminuer. Pour représenter la solution Γ_M stable pour $T \gg T_{sf}$, il suffit d'introduire un pic de densité d'état dans le continuum Γ_i pour $E \sim k\,T_{sf}$: $\Gamma_E = \Gamma_M$.

La distribution des Γ_i va changer à 0°K avec le champ magnétique. Lorsque le champ magnétique varie, la densité électronique de spin σ de l'état fondamental augmente. La différenciation de l'expression suivante, qui suppose une densité lorentzienne des niveaux liés virtuels :

$$\mathrm{Cotg}\ \pi\ n_\sigma = \frac{E_\sigma}{\Delta}$$

traduit bien la variation de Γ_o traitée dans une théorie à N corps de fluctuation de spin [35] :

L'énergie δE_σ et la susceptibilité χ sont respectivement

$$\delta E_\sigma = \frac{g\mu_B H}{2\,(1 - U\,\rho_d(0))}$$

$$\chi_d = \frac{2\,\partial\, n_\sigma}{\partial\, H} = \frac{g^2\mu_B^2\rho_d(0)}{1-U\rho_d(0)}$$

$\rho_d\,(0)$ est égal à $\frac{1}{\pi\Delta}$. Δ est la largeur définie par la température de fluctuation de spin T_{sf} :

$$T_{sf}^{-1} = \frac{\pi\,\rho_d\,(0)}{k_B\,(1 - U\,\rho_d\,(0))}$$

Tant que le champ magnétique H reste inférieur à $\frac{kT_{sf}}{g\mu_B}$, les corrélations entre électrons tendent à ramener le niveau résonnant au niveau de Fermi. Ce qui explique la difficulté d'approche à la saturation. L'expression donnée pour δE_σ est encore significative pour $\delta E_\sigma \sim \Delta$; c'est à dire $g\mu_B H \lesssim 2\,kT_{sf}$. L'aimantation à 0°K doit être décrite assez bien par la formule (3) :

$$\langle s_z \rangle_d = \frac{1}{2\pi}\ \left(2\ \mathrm{Arcotg}\ \frac{g\mu_B H}{2kT_{sf}} - \pi\right)$$

Cette formule empirique a été donnée par Gallop et correspond à une mesure d'aimantation au-dessous de T_{sf} ($T \ll T_{sf}$)[33] (cas du Pt Co). Son accord avec l'expérience vient de ce qu'elle respecte la condition d'écrantage et de ce qu'elle correspond initialement, à la solution théorique des fluctuations de spin.

La présence d'interaction entre impuretés crée des renforcements locaux de densité électronique dσ qui favorisent l'apparition d'un doublet magnétique dont le moment μ peut différer de la solution à une impureté r_M. (Tournier 36).

D'après cette description, le noyau au-dessous de T_K est en interaction avec un réservoir infini qui participe collectivement à l'apparition d'un moment localisé S. Il est décrit par le schéma.

La capacité infinie du réservoir permet de moyenner ces propriétés statiques suivant l'axe z. L'hamiltonien hyperfin s'écrit alors :

$$\mathcal{H} = A\, I \ \langle s_z \rangle_d + g\mu_B H \ \langle s_z \rangle_d$$

où $$\langle s_z \rangle_d = \frac{1}{2} (n_{d\sigma} - n_{-d\sigma})$$

Si cet hamiltonien décrit la situation expérimentale, il constitue un élément important dans la compréhension de l'état fondamental. Le raisonnement temporel utilisé pour découpler les hamiltoniens $\mathcal{H}_0$ et $\mathcal{H}'$ a ici une signification physique dans la mesure où l'apparition d'un moment localisé ne peut être décrit qu'en mécanique quantique. On peut alors parler de temps caractéristique, lié à l'incertitude sur l'énergie, dans une mesure statique. C'est le langage des fluctuations de spin lorsqu'on décrit la durée de vie d'une fluctuation localisée τ_{sf} :

$$\frac{h}{\tau_{sf}} = kT_{sf}$$

Nous ne discutons pas la validité d'une théorie type Kondo ou de celle des fluctuations de spin dans la description des résultats expérimentaux; la température de Kondo n'est pour nous que la mesure des corrélations sur le site de l'impureté.

Loram, Nagasawa et Souletie [37] ont montré que l'introduction, dans le schéma de Friedel, de déphasages dépendant du spin permet de relier phénoménologiquement les anomalies de résistivité à celles de susceptibilité. Cette approche "expérimentale" confirme que l'aspect fondamental du problème est celui de la diffusion par le potentiel de l'impureté.

La situation d'un spin localisé S traduit par un hamiltonien $-2\Gamma \vec{S}.\vec{s}$ est sans doute celle des impuretés anormales de terre rare car la largeur Δ est faible. La situation physique idéale est celle où S est un noyau I, $A\vec{I}$, $\vec{s}$ l'hamiltonien hyperfin avec un couplage antiferromagnétique noyau-électron de conduction ...

3.4 Représentation de la mesure.

3.4.1. Couplage résonnant faible ($T > T_K$)

Cette expression signifie qu'on découple l'étude d'un moment localisé en deux parties qui sont d'une part son existence et d'autre part son interaction avec le réservoir des électrons de conduction. L'hamiltonien $\mathcal{H}_o$ décrit la situation.

S étant pris entier ou demi-entier, l'anisotropie γ, $E_{th}(\theta)$, est calculée en fonction de la température pour différentes valeurs du champ appliqué H. Elle est comparée ensuite à l'anisotropie mesurée $E^{exp}(\theta)$ (chapitre 6). La restriction de S à des valeurs entières ou demi-entières traduit mal l'effet des déphasages. Le choix pour A de la détermination expérimentale du champ hyperfin à saturation corrige en partie cette lacune.

Malgré ces faiblesses, ce modèle de couplage faible décrit la situation des alliages Au Mn, Au Cr, Pd Co, Pd Mn :

	μ_{sat}^{exp} en μ_B	H_n^{exp} (sat) en Koe	S_{choisi}	Référence
Au Mn	4.4	- 400	5/2	30
AU Cr	3.1	- 242	3/2	31
Pd Co	2.1	+ 215	3/2	33
Pd Mn	4.5	- 360	5/3	33

La bonne représentation est une analyse en anisotropie γ.

3.4.2. Couplage résonnant fort ($T \ll T_K$)

On ne peut plus découpler S et s. La notion de champ hyperfin H_n a sans doute un sens. Une vérification expérimentale consiste à comparer une mesure d'aimantation et d'orientation nucléaire (voir Pt Co, Tissier (38)).

La représentation utilisée est celle du champ hyperfin H_n. Elle permet de tracer, sur une même figure, les résultats de l'O.N. et des méthodes classiques. Lorsque le champ magnétique augmente, le découplage S-s devient justifié on retrouve le modèle de couplage résonnant faible où la notion de champ hyperfin n'est plus valable.

Cette limite unitaire est décrite par un champ effectif équivalent $\overline{H}_o$ qui est défini à différentes températures, pour un champ magnétique donné, en identifiant l'anisotropie E_{th} à celle calculée dans un modèle de champ hyperfin $\overline{H}_o$:

$$\mathcal{H}_o = A\vec{I}\,\vec{S} + g\mu_B\vec{H}.\vec{S} \longrightarrow E_{th}(0) \rightarrow\!\leftarrow E_{\overline{H}_o}(0) \longleftarrow g_n\mu_n\,\overline{H}_o.I$$

Elle constitue pour une expérience d'orientation nucléaire, l'analogue d'une fonction de Brillouin pour une mesure d'aimantation . La figure (1) représente ces deux courbes théoriques pour l'Ag Mn. Elle montre que, pour les cas de couplage intermédiaire, la définition d'une température de Kondo par cette représentation est surestimée (chapitre 6). L'analyse des résultats expérimentaux est décrite sur la figure (2) qui admet qu'en fonction de la force du "mélange" deux types de représentation sont utilisés :

Force du mélange	Représentation	Hamiltonien
$T_K \ll 10$ mK	Anisotropie $E_{th} = E_{exp}$	$A\vec{I}.\vec{S} + g\mu_B\,\vec{H}.\vec{S}$
$T_K \gg 100$ mK	Champ hyperfin	$= g_n\mu_n\,\vec{H}_n.\vec{I}_Z$

3.5. Expérience sur le Pt Co.

Le système Pt Co a été étudié par orientation nucléaire à Oxford par Gallop [33] et par aimantation à Grenoble par Tissier et Tournier [38]. Sa température de Kondo est de 1,5 K. Il constitue donc un exemple de couplage résonnant for

COMPARAISON DES DEUX REPRESENTATIONS
SUREVALUATION DE T_K

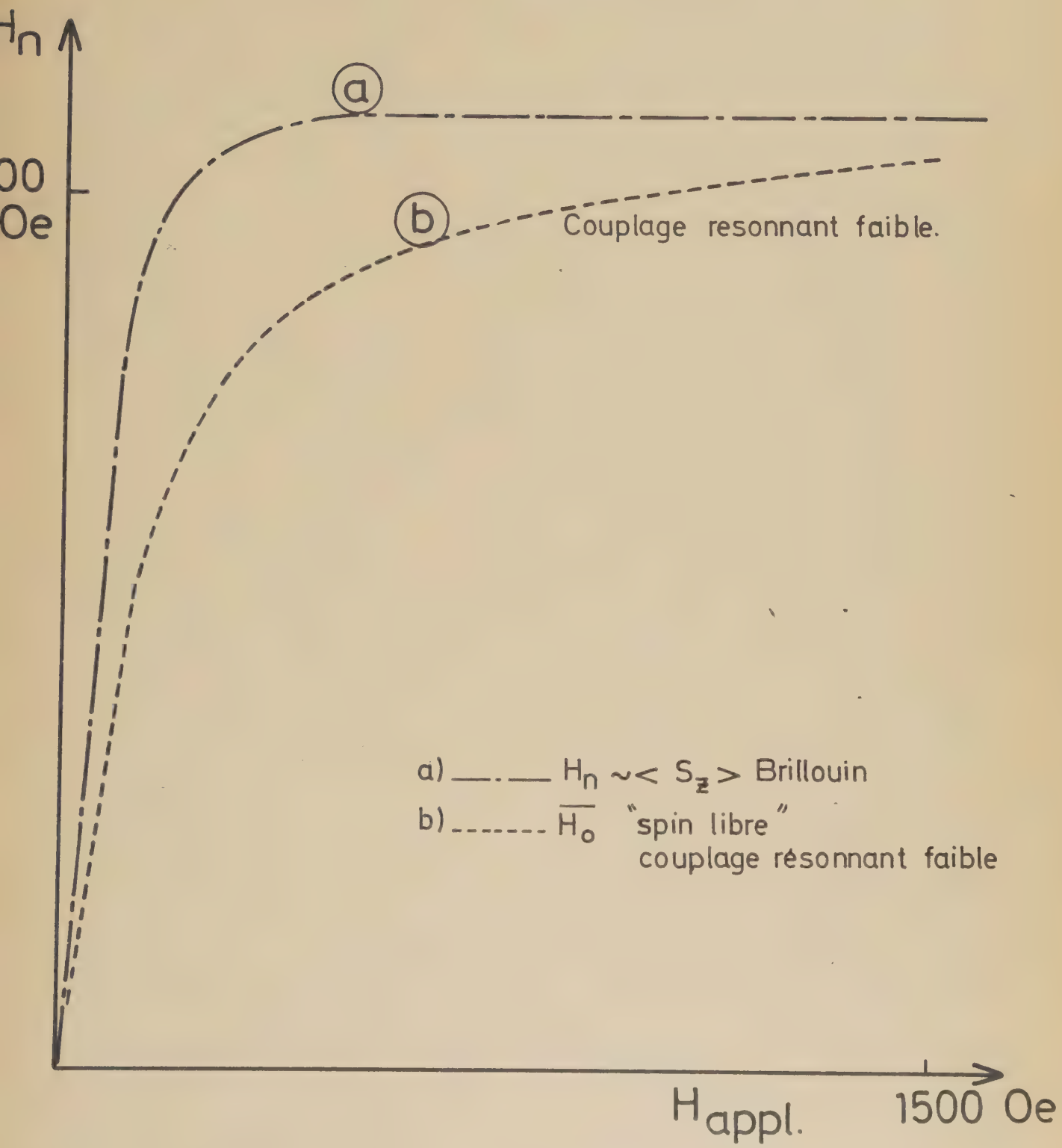


Fig : 1

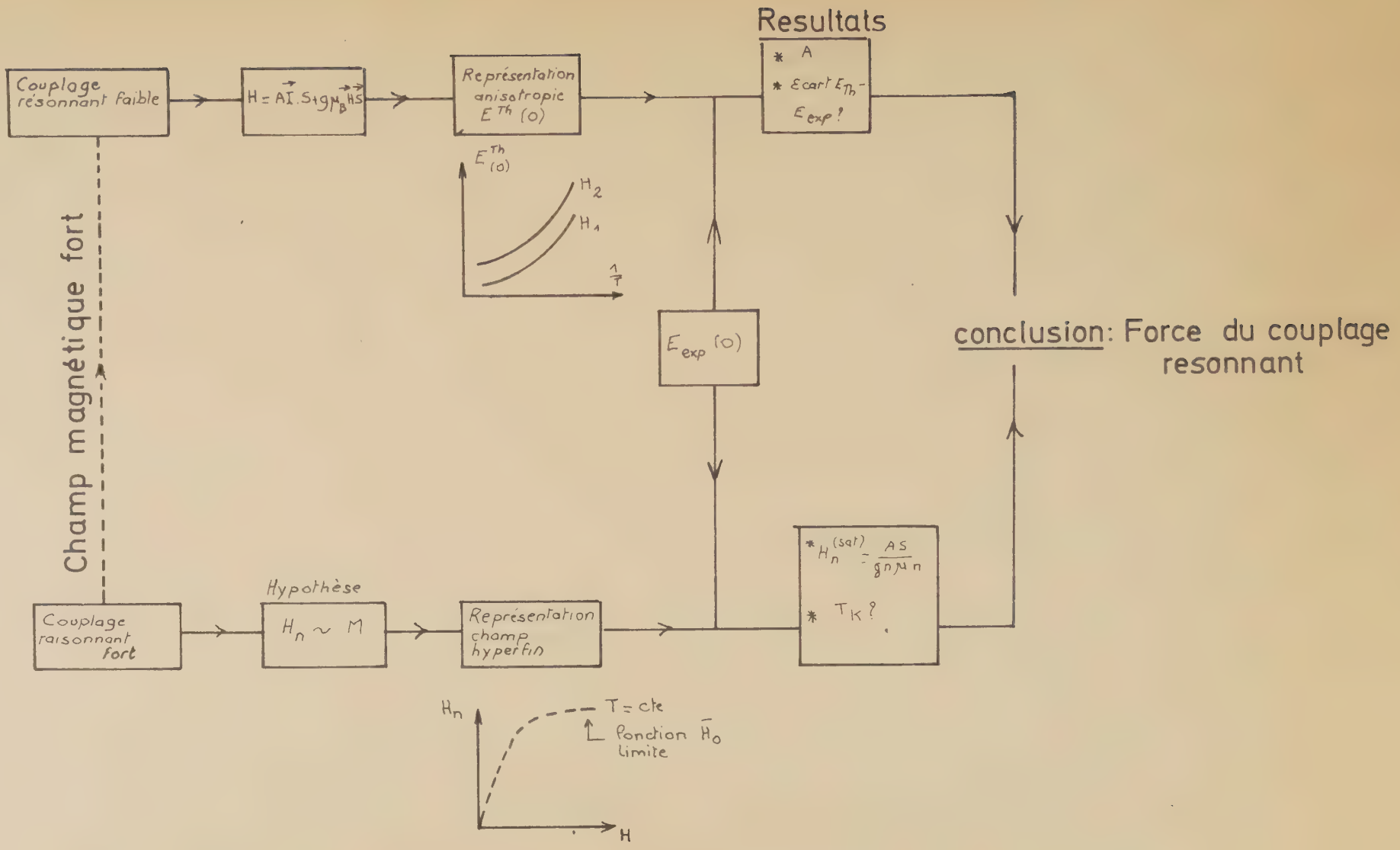


Schéma d'analyse d'une experience d'orientation nucléaire

Fig: 2

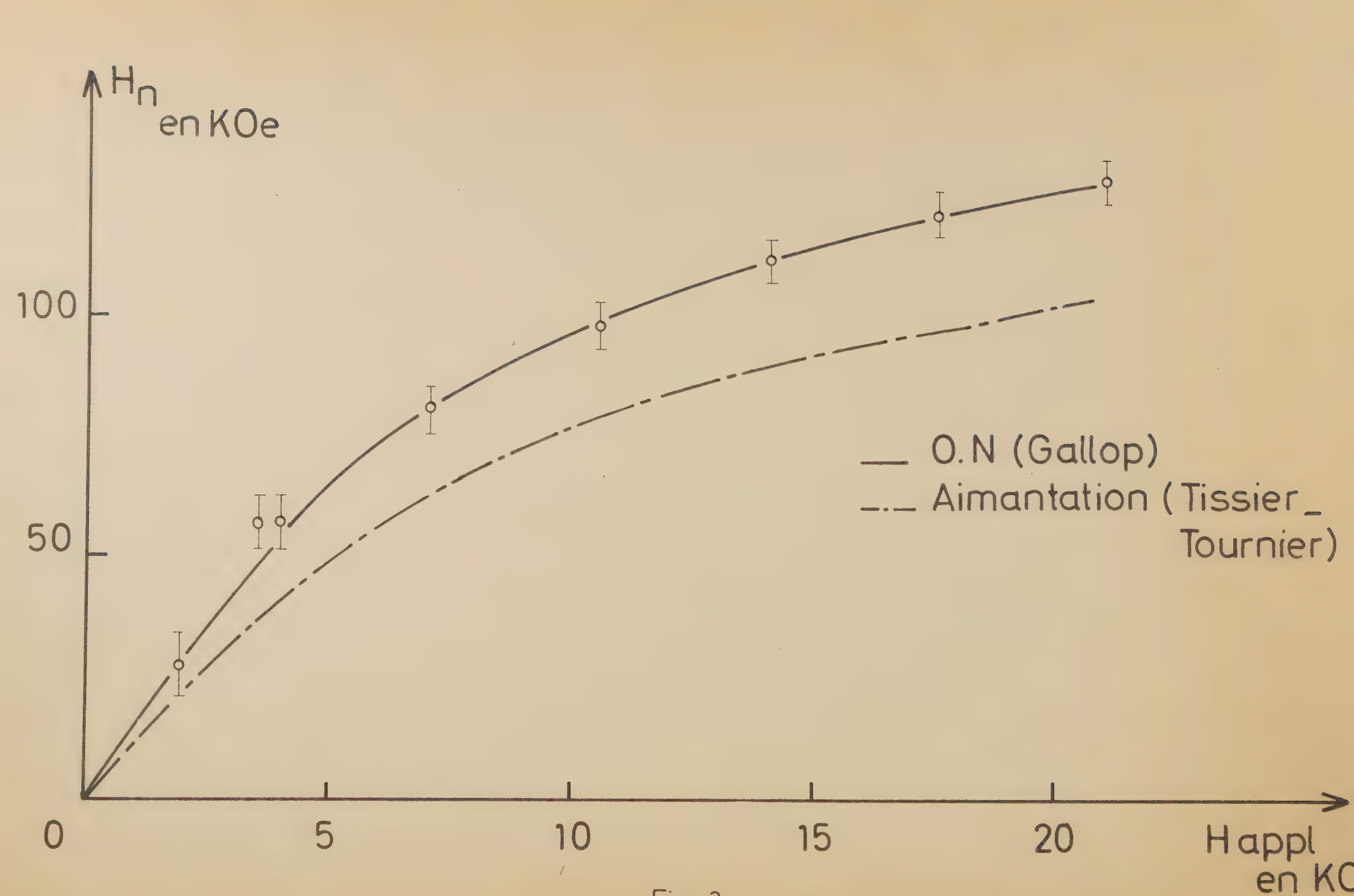

H_n en KOe
100
50
0
5
10
15
20
H appl en KO
O.N (Gallop)
Aimantation (Tissier_ Tournier)

Fig : 3

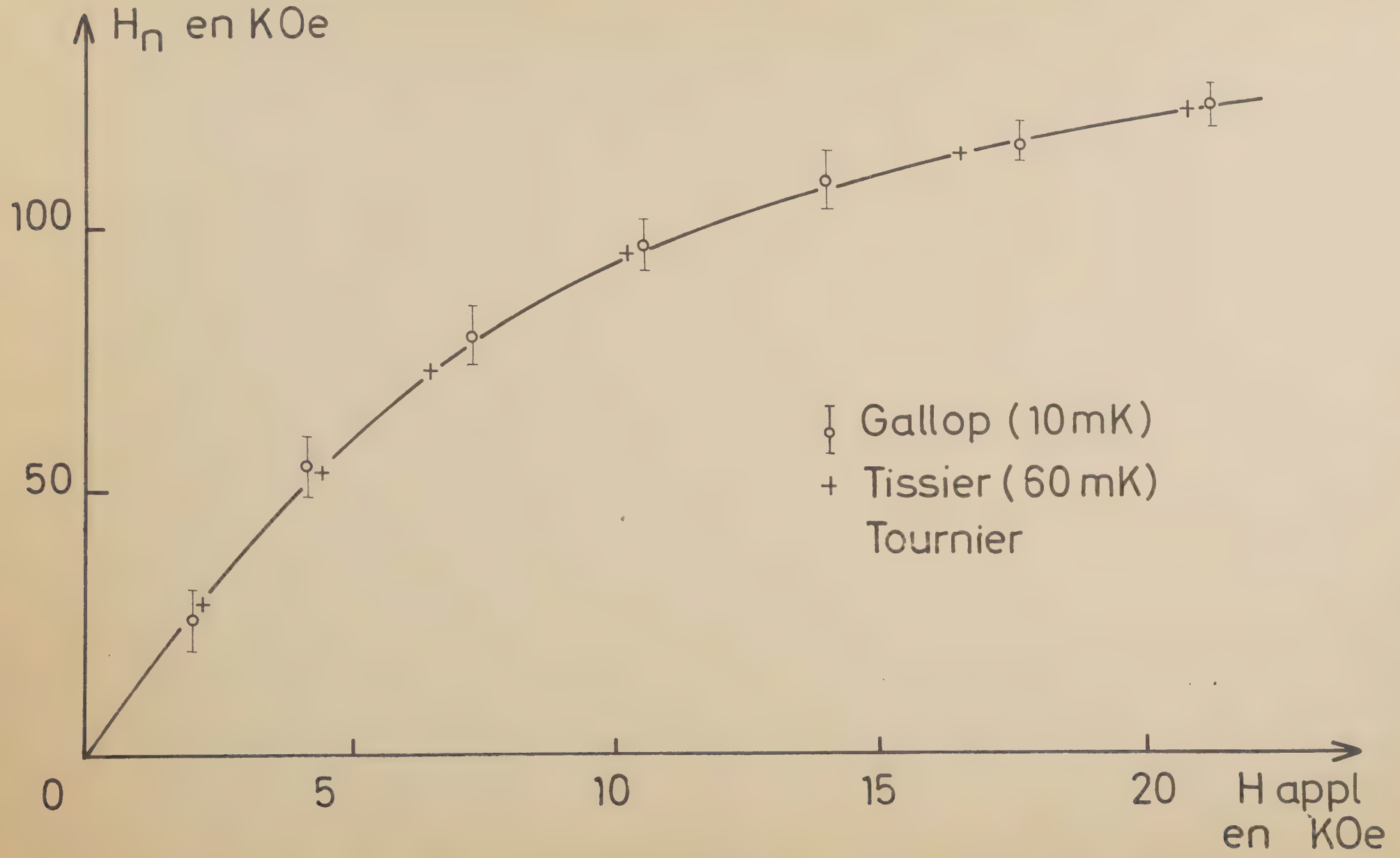

H_n en KOe
100
50
0
5
10
15
20
H appl
en KOe
Gallop (10 mK)
Tissier (60 mK)
Tournier

Fig : 4

La comparaison de ces deux mesures est indiquée sur la figure 3 où la proportionnalité champ hyperfin-aimantation est prise égale à 51,4 Koe/μ_B(Tissier). Elle correspond à un champ hyperfin à saturation, du Pt Co à 2% , de 180 Koe pour une aimantation équivalente de 3,5 μ_B (Grangle (4o)). Le rapport R est cependant difficile à évaluer car d'une part la valeur de Grangle est peutêtre trop forte, d'autre part, l'analyse en concentration de deux échantillons différents erronée.

Le fait important est que les deux courbes sont homothétiques dans un rapport 1.23(Tissier) (R égal à 62 Koe/μ_B). La figure (4) montre que l'orientation nucléaire est décrite par un champ hyperfin H_n. Le facteur d'homothétie n'est,sans doute,pas du au fait que l'orientation nucléaire mesure des propriétés locales tandis que l'aimantation détermine une moyenne globale sur tout l'échantillon (Heeger 20). De s expériences simultanées sur ce système sont nécessaires.

CHAPITRE IV

REALISATION D'UNE EXPERIENCE D'ORIENTATION NUCLEAIRE

Pour obtenir un degré d'orientation nucléaire suffisant, il faut réaliser des températures voisines de 10 mK. Deux modes d'obtention peuvent être envisagés : la désaimantation adiabatique ou le mélange de solution d' ^3He et d' ^4He. Nous avons choisi la technique la plus ancienne de réalisation "simple" et de performances sures. Elle convient particulièrement ici car la puissance dissipée dans l'échantillon est faible (quelques erg/minute).

Le principe de la désaimantation adiabatique est connu, nous allons décrire les problèmes posés par la réalisation pratique d'un appareillage. Des références plus fondamentales sont indiquées en tête de paragraphe.

Le dispositif électronique est décrit brièvement. Les corrections effectuées sont détaillées pour indiquer comment s'obtient finalement l'anisotropie γ.

4.1. Obtention des basses températures par désaimantation adiabatique.

Le dispositif cryogénique comporte un cryostat à ^4He, qui sert à refroidir à 4.2 K les bobines supraconductrices de désaimantation et de polarisation, et un contre cryostat qui définit une température initiale de désaimantation de 1.2 K (figure 1).

4.1.1 Problèmes posés par l'emploi d'un sel paramagnétique (Thoulouze 40).

Choix du sel. L'alun de chrome potassium K Cr $(So_4)_2$, 12 H_2 O est le sel paramagnétique le mieux adapté au domaine de température visé (10 mK) car il présente un maximum de chaleur spécifique à 9 mK. Le nitrate de cérium-magnésium (C.M.N.) a une capacité calorifique inférieure à celle de l'alun de chrome, nous ne l'utilisons que récemment et obtenons des températures de l'ordre de 7 mK (Sanchez). Si le rapport entre le champ magnétique H_i et la température initiale de désaimantation T_i est de l'ordre de 30 Koe par degré Kelvin, la température finale de l'alun de chrome T_f est voisine de 10 mK. Le sel étant refroidi, le problème est de connaitre les apports de chaleur, qui provoquent son échauffement, et la conduction thermique sel-échantillon.

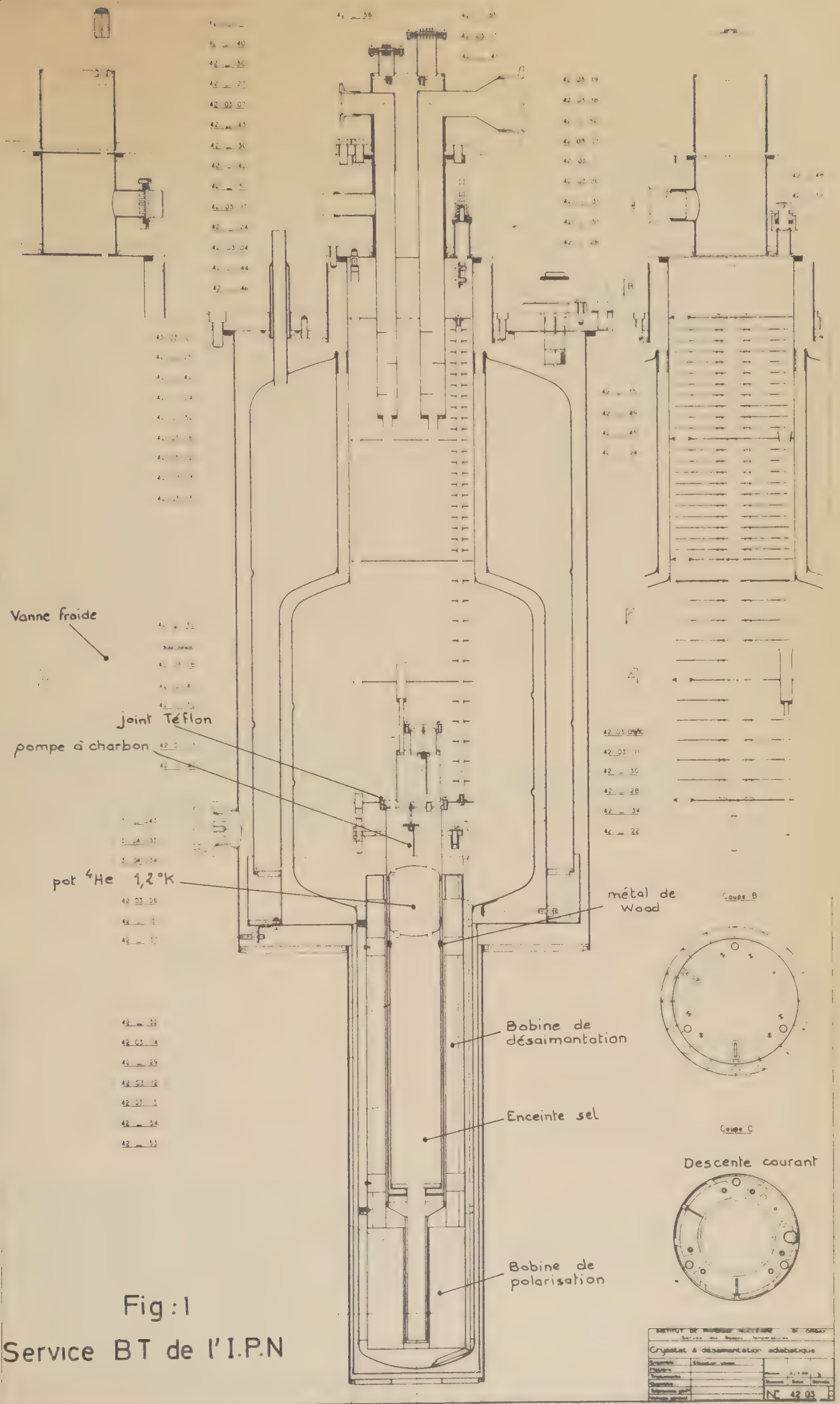
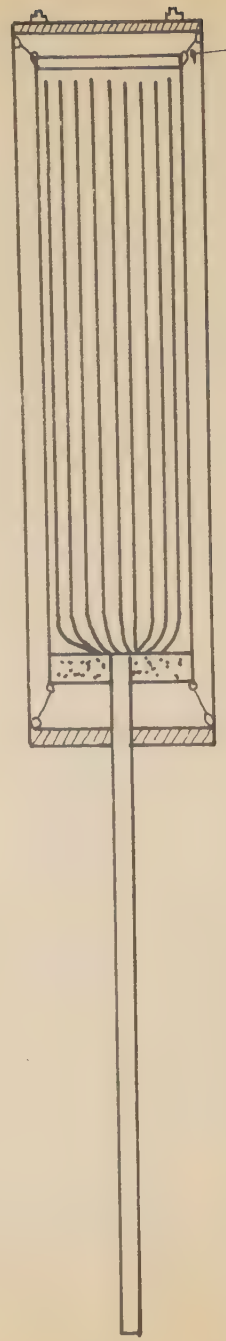
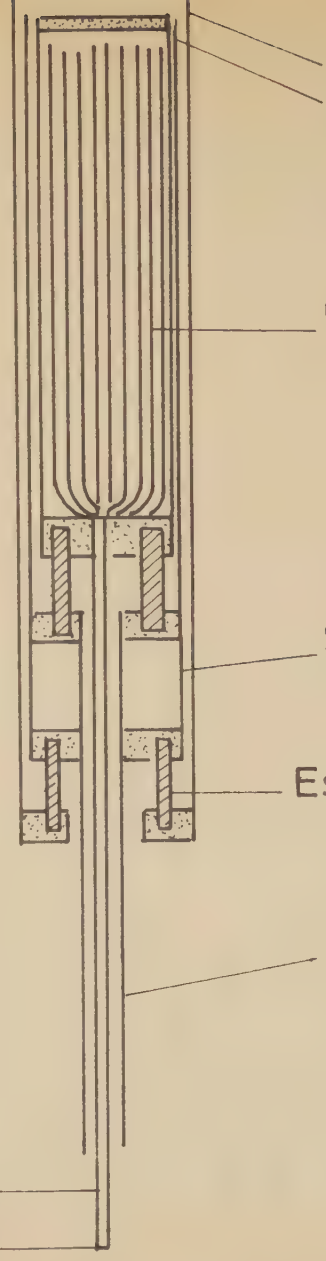


Fig : 1

Service BT de l'I.P.N

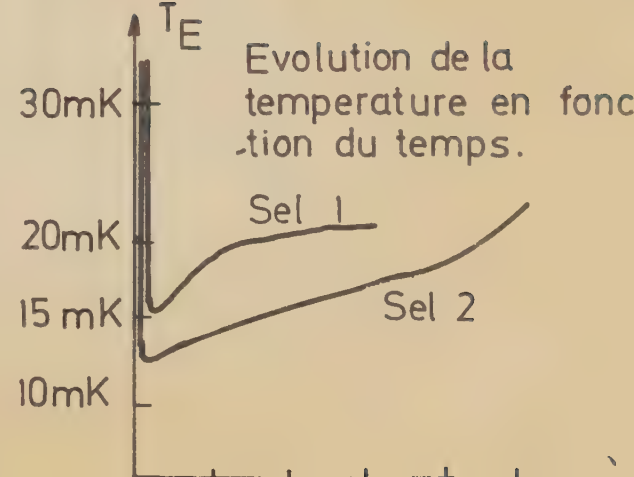


Sel 1



Sel 2

Fig 2



Apport de chaleur (Wheatley (41)- Campbell (42) - Brewer (43)).

Les sources de chaleur proviennent de cinq facteurs :

- la conduction par le gaz d'échange résiduel
- la conduction par les supports du sel
- les vibrations mécaniques
- le rayonnement
- le chauffage apporté par l'échantillon radioactif

Le sel est thermalisé à 1,2 K par conduction gazeuse; la pression du gaz d'échange P_o est suffisante pour assurer cette thermalisation avec une constante de temps inférieure à l'heure et assez réduite pour être éliminée rapidement après un pompage secondaire et une désaimantation initiale rapide. P_o est d'environ 10^{-3} mm de Hg à 1.2K.

Pour éviter un apport de chaleur par les supports, deux types de suspensio ont été utilisés. La première est réalisée par des fils de coton assez solides pour supporter les forces magnétiques que subit le sel dans un champ magnétique inhomogène. Des difficultés de centrage ont conduit à utiliser un dispositif rigide. L'isolement thermique est obtenu par des espaceurs en graphite,qui ont à très basse température une faible conductibilité thermique (10^{-5} mW-cm^{-1}deg^{-1} à 0,1 K)(44). Les performances de ces deux dispositifs sont indiquées sur la figure 2. Le lent réchauffement du système rigide est du à l'absorption supplémentaire du gaz d'échange par les espaceurs en graphite et à la diminution des sources de vibration. Dans la version définitive, un sel d'alun de fer ammonium réalise un écran à 40 mK.

Pour éliminer les vibrations, le dispositif expérimental est placé sur une dalle en béton, qui est isolée du sol par des amortisseurs. Les pertes par rayonnement sont minimisées par des écrans thermiques placés dans les tubes de pompage.

Enfin les noyaux radioactifs, qui se désintégrent, chauffent l'échantillon Cette source de chaleur est importante lorsque la désintégration a lieu par émission ß.C'est le cas du ^{60}Co où une activité de 10 µc provoque un apport de 6 erg par minute. Le ^{54}Mn se désintègre par capture électronique, la puissance dissipée est faible (10^{-3} erg/minute par µc).

La quantité de sel utile s'évalue en fonction de ces apports de chaleur et de l'isolement désiré. Elle est d'environ 200 g (0,4 mole).

Echange thermique Sel-échantillon.

La plus grande impédance thermique est située au niveau du contact entre le sel et l'échangeur qui thermalise l'échantillon. La surface S d'échange est de 2000 cm^2. Elle est réalisée par des lames de Cu d'épaisseur 5/100 de mm, qui sont brasées, ou soudées à l'arc, à une tige de Cu. Le flux de chaleur, qui traverse le contact sel-échangeur, est décrit par la loi du type suivant :

$$Q = \alpha S (T_1^4 - T_2^4)$$

où T_1 est la température du métal, T_2 celle du sel, α un coefficient voisin de 4.10^5 erg $s^{-1}.deg^{-4}$ cm^{-2}. Si l'échantillon dissipe une puissance d'un erg par seconde, sa différence de température ΔT avec le sel à 10 mK est de 2,5 mK. Les noyaux radioactifs sont donc presque à la température du sel paramagnétique.

L'échantillon est soudé sur la tige de Cu, soit directement à l'étain, soit par point à un fil de cuivre, fil soudé ensuite à l'échangeur. L'étain est supraconducteur; pour éviter de piéger le flux magnétique, il faut éliminer toutes boucles de soudure.

Réalisation pratique.

Pour réaliser le sel d'alun de chrome, la première solution consiste à le presser, la seconde, qui a été choisie, à obtenir une gelée fluide en mélangeant le sel, préalablement pilé, à une solution d'eau et de glycérol [42]. Cette gelée est peinte sur les lames de l'échangeur et enfermée dans un cylindre en laiton de faible épaisseur 0,2 mm. Elle est conservée dans l'azote liquide afin de garder son eau d'hydratation; pour la même raison on évite tout "pompage", à température ambiante, dans l'enceinte du sel.

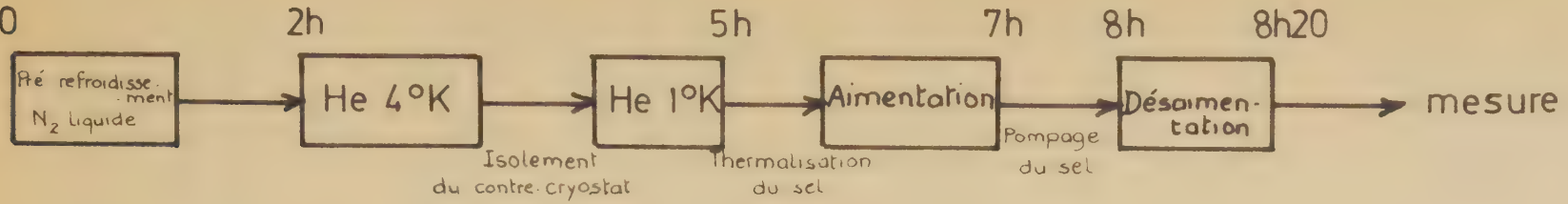
L'alun de fer ammonium est réalisé de la même façon. Le fluide de mélange est de l'huile de silicone ce qui évite l'oxydation du Fe^{2+} en Fe^{3+}.

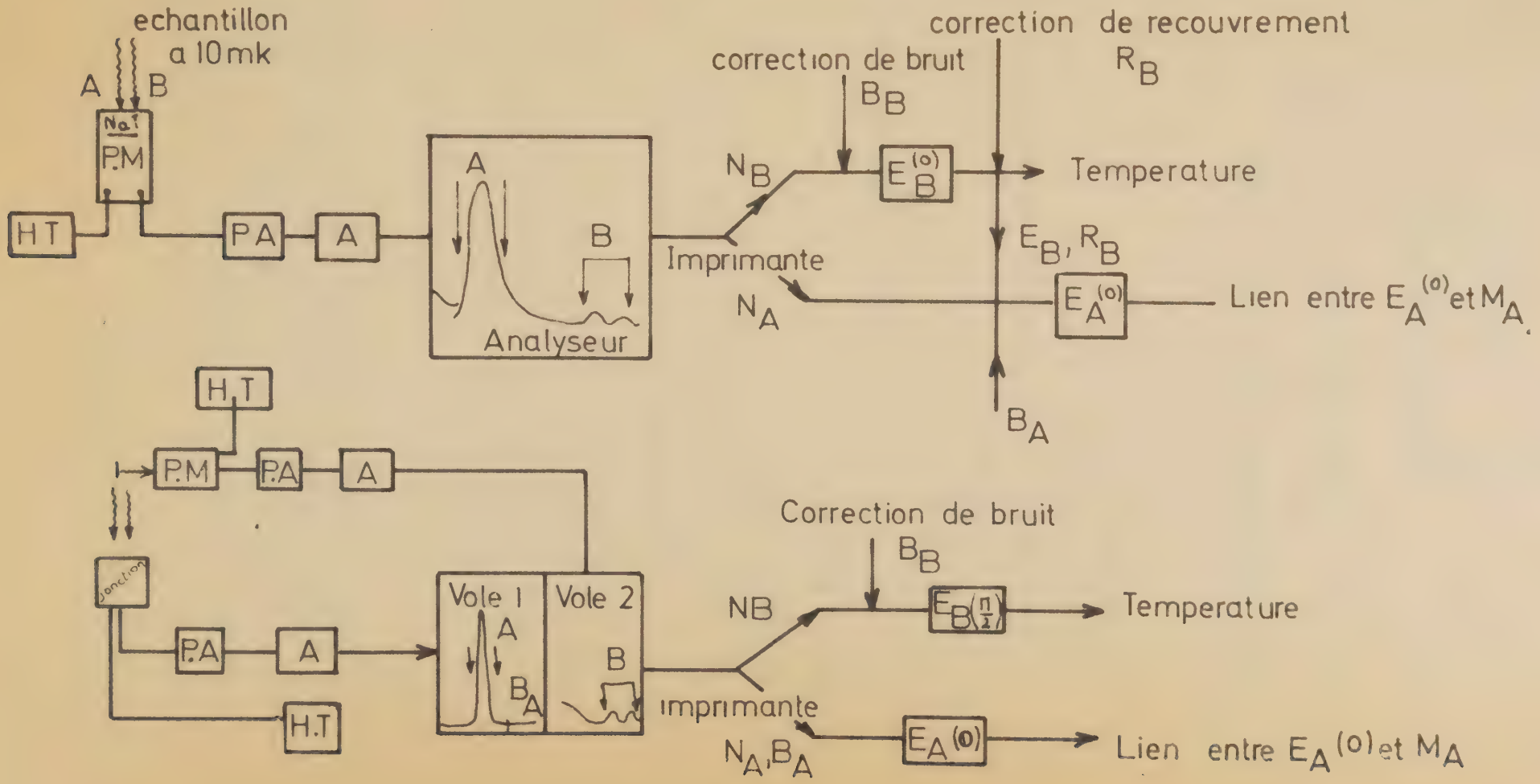
4.1.2 Thermomètrie par orientation nucléaire.

Le champ hyperfin du Co dans différentes matrices ferromagnétiques a été mesuré par résonance nucléaire et est indiqué sur le tableau suivant (voir Portis [4

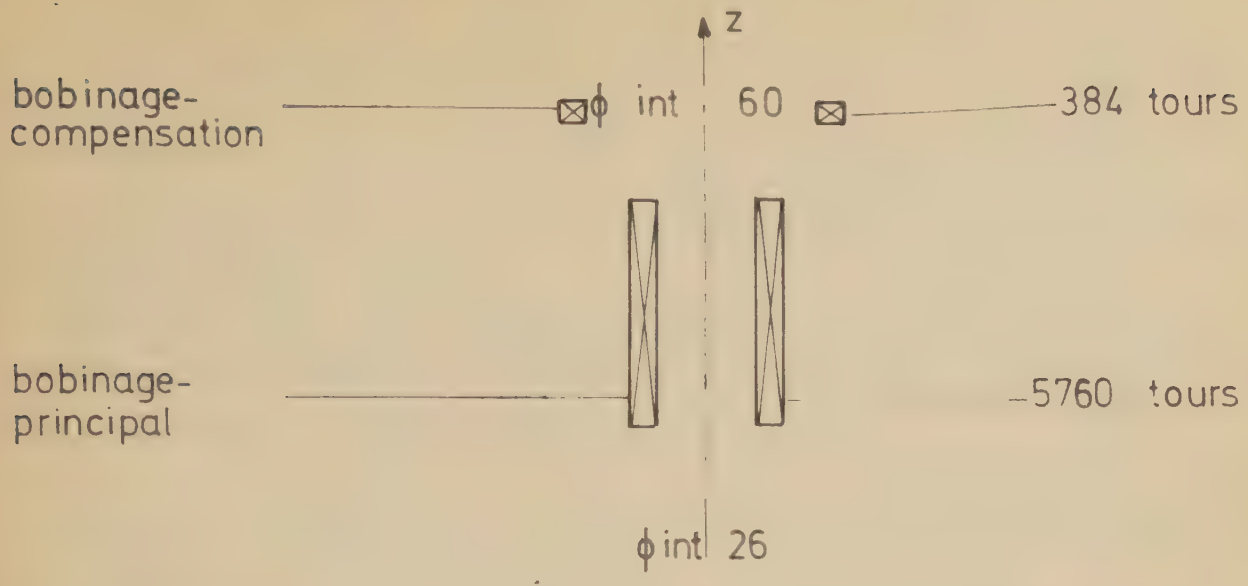
	H_n(sat)	Gamme d'utilisation
Fe	- 290 Koe	40 mK - 10 mK
Co	- 220 Koe	30 mK - 7 mK
Ni	- 120 Koe	10 mK - 3 mK

Schéma d'une expérience cryogénie_mesure



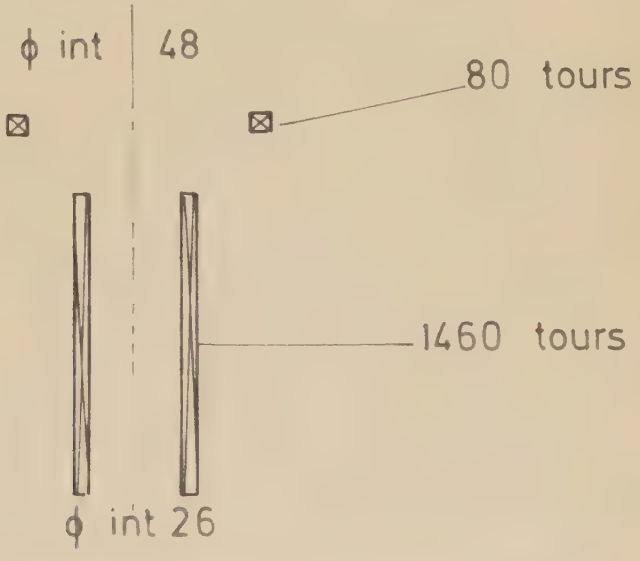


BOBINE DE POLARISATION : haut champ



PERFORMANCES
- 1 A → 740 Oe courant critique 35 A
- homogénéité 2% sur 1 cm
- $H_{Rémanent} \sim 15$ Oe (z < 1 cm)

BOBINE bas champ



PERFORMANCES
- 1A → 210 Oe courant critique : 30 A
- homogénéité 1% sur 1 cm
- $H_{Rémanent} < 5$ Oe (z < 1 cm)

Fil : T.H.N 910-25-07

Ech : 1/2

Fig : 4

L'anisotropie du ^{60}Co, dissout dans ces métaux, n'est fonction que de la température. Nous avons utilisé des thermomètres polycristallins de Fe ^{60}Co.

La nécessité de définir une orientation privilégiée oblige à effectuer les mesures en champ fort. (3 Koe pour le Fe Co, 1,5 Koe pour le Ni Co). Campbell [47] a montré qu'un défaut de saturation de ε introduit une variation de l'anisotropie de :

$$E(0) = (1 - 3\varepsilon)\, U_2 F_2 B_2 + (1 - 10\varepsilon)\, U_4 F_4 B_4$$

Dans un champ appliqué de 3 Koe, la correction sur la température est de 1% pour un thermomètre de Fe ^{60}Co.
Les échantillons sont parallélépipédiques de longueur 6 mm, de largeur 1 mm d'épaisseur 5/10 mm. Le champ magnétique est appliqué suivant la longueur; les corrections de champ démagnétisant sont faibles.

La précision de la mesure est discutée dans les paragraphes suivants; pour un thermomètre de Fe Co à 20 mK, une mesure d'anisotropie à $\Delta E = 0{,}5\%$ près correspond à une incertitude $\frac{\Delta T}{T}$ sur la température de 2%.

La réponse du thermomètre aux variations du champ magnétique constitue un paramètre important. A 10 mK, le temps de relaxation des noyaux de Co dans le fer et le nickel est respectivement de 260 sec et de 50 sec [46]. Le champ magnétique est appliqué assez lentement pour que les noyaux soient en équilibre thermique avec le réseau. Les constantes de temps sont diminuées dans le cas d'impuretés paramagnétiques du type ^{54}Mn dans l'Or et le cuivre.

4.1.3 Réalisation d'une désaimantation adiabatique (figure 3).

A 1,2 K, la pression du gaz d'échange P_o est de 10^{-3} mm de Hg. Lorsque le champ magnétique varie (vitesse de 0,5 A/minute - 1 A = 600 Oe), P_o augmente et se stabilise. Elle retrouve sa valeur initiale une demi heure après la fin du processus d'aimantation du sel. Le sel paramagnétique étant thermalisé, on pompe le gaz d'échange pendant environ trente minutes. La désaimantation s'effectue alors par paliers, rapidement d'abord (4 A/minute) jusqu'à trente ampères puis lentement (2 A/minute). Le sel étant refroidi, le comptage γ , N^T, commence. N^∞ normalise N^T. Il est mesuré à la fin de chaque série de mesures après un chauffage du sel par les courants de Foucault qui sont produits sur l'échangeur, par un faible courant alternatif circulant dans l'aimant de désaimantation (1 mA à 50 Hz).

L'aimant de désaimantation doit être appliqué sur l'échantillon sans échauffer l'étage de désaimantation. Les aimants réalisés comportent un bobinage de compensation qui annule pratiquement le champ magnétique sur le sel (H_R < 20 oe). Le champ magnétique a été mesuré ensuite à l'aide d'un gaussmètre du type Rawson et s'est avéré à 1% près en accord avec son calcul. Deux aimants ont été réalisés : l'un, bas champ, de faible rémanence et de bonne linéarité champ-courant, l'autre, haut champ. Ils sont décrits sur la figure 4.

4.2. Mesures (J. Compton[47]).

4.2.1. Comptage.

Dans une expérience d'orientation nucléaire, il faut analyser le rayonnement émis par deux sources radioactives (le thermomètre - l'impureté étudiée) et donc sélectionner deux rayonnements caractéristiques A et B. Les spectres observés sont en général simples. L'utilisation de compteur NaI (Tl) est alors suffisante.

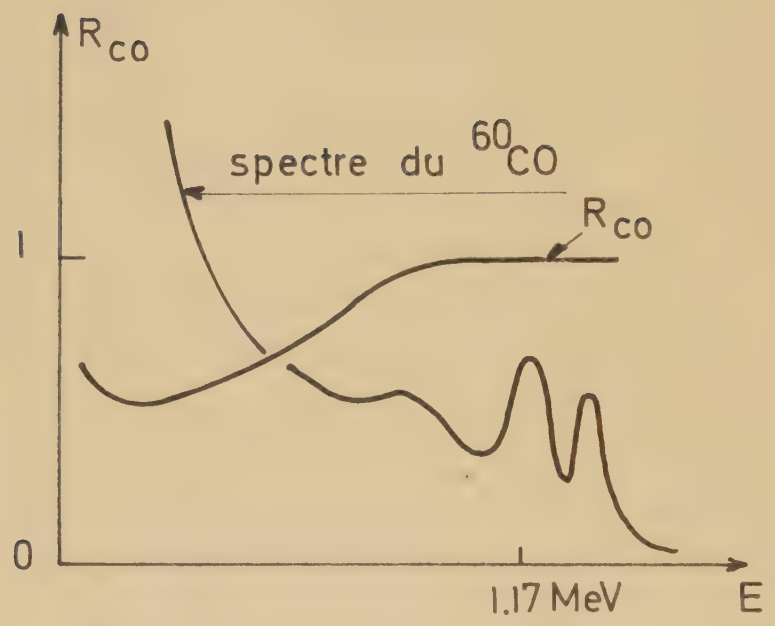
Le cristal NaI (Tl) est en contact optique avec un photomultiplicateur. Les impulsions, après passage dans un adapteur d'impédance, sont amplifiées et enregistrées directement sur un analyseur multicanaux (figure 3). Le nombre d'impulsions est d'environ 400 par seconde, le temps mort de l'analyseur faible. Les photomultiplicateurs sont sensibles aux champs magnétiques. Ils sont blindés à l'aide de μ métal et de fer doux. On vérifie,à chaque comptage"haute température que N^{∞} est indépendant de H. Une expérience durant une dizaine d'heures avant normalisation, il est important de stabiliser les spectres pour éviter les dérives du système électronique. Le stabilisateur de spectre employé agit directement sur la pente de conversion de l'analyseur (Tiroir intertechnique A 17).

Les compteurs NaI (Tl) ont une bonne efficacité mais une résolution faible, 10% environ. Les détecteurs au Ge ont eux une bonne résolution mais une efficacité faible. Leur excellente résolution permet de positionner facilement les pics étudiés et d'effectuer directement les corrections de recouvrement entre les différents rayonnements reçus par le détecteur (figure 3). Une jonction planar de 3,5 KeV de résolution a été réalisée récemment à l'institut de Physique Nucléai Elle a permis l'étude de l'^{175}Yb. Les premières expériences ont été faites,par contre,avec des détecteurs NaI (Tl); les corrections sont alors importantes.

4.2.2. Compteur NaI (Tl) - Correction.

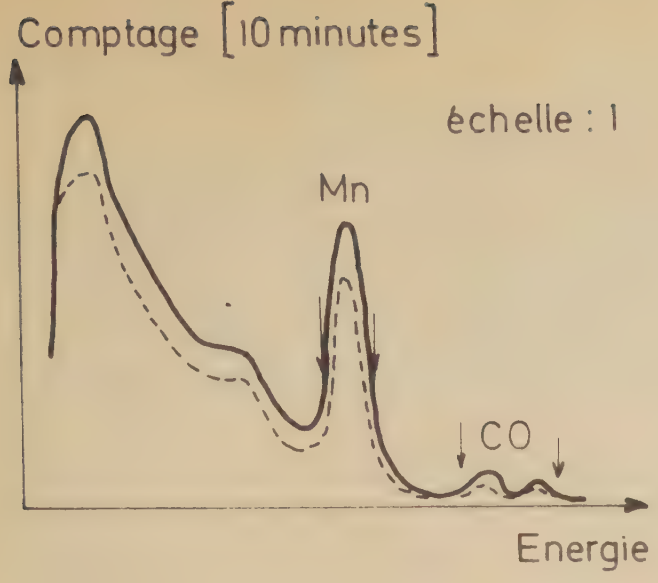
Les rayonnements A et B sont analysés dans des fenêtres d'énergie déterm nées. L'information immédiate est un taux de comptage N_A, N_B. Pour obtenir l'anisotropie, il faut faire un certain nombre de corrections. Les unes sont purement géométriques d'autres proviennent de l'interférence des rayonnements émis.

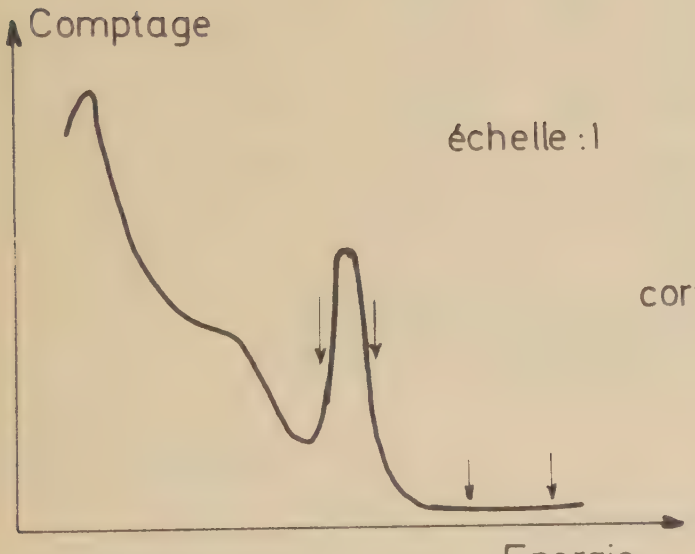
Pour simplifier, nous supposons qu'on observe le spectre d'un seul élément radioactif émettant une transition γ unique. Deux corrections sont à faire : l'une d'angle solide, l'autre de bruit.



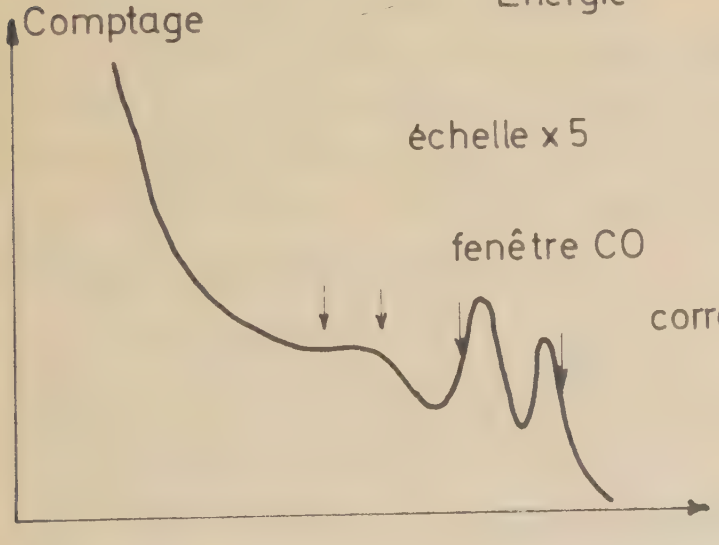
Facteur de correction R_B en fonction de l'énergie dans le cas du ^{60}CO (sur la même figure est representée le spectre du CO

Fig : 5





correction du Mn sur le CO : B_{CO}



correction du CO sur le Mn : α_{CO}

Fig : 6

Correction d'angle solide.

La source est observée, par un compteur, avec un angle solide $d\Omega$ fini qui est plus grand pour les rayons γ de basse énergie que pour ceux de haute énergie (la pénétration dans le scintillateur dépend de l'énergie). Yates [48] tient compte de cet effet en introduisant des facteurs correctifs g_K aux coefficients B_K. Ces coefficients ont été calculés, pour un compteurs NaI (Tl) de 1"3/4×2", en fonction des transitions observées des isotopes de ^{60}Co, ^{54}Mn, ^{137m}Ce (Appendice I)

Isotope distance en cm	^{60}Co $E_\gamma \sim 1.2$ MeV		^{54}Mn $E_\gamma = 835$ KeV		^{137m}Ce $E_\gamma \sim 255$ KeV	
	g_2	g_4	g_2	g_4	g_2	g_4
12	0,9845	0,9479	0,9839	0,9478	0,9820	0,9416
10	0,9755	0,9202	0,9748	0,9178	0,9705	0,9054
8	0,9674	0,8937	0,9667	0,8929	0,9603	0,8735

Correction d'angle solide pour un compteur NaI (Tl) de 1"3/4×2" en fonction de la distance source-compteur

Correction de bruit.

Le bruit B est mesuré à température ambiante dans la géométrie de l'expérience lorsque l'échantillon B est déssoudé.

En fait, le spectre comporte deux transitions γ au moins. La fenêtre de basse énergie A reçoit la radiation dégradée du photopic d'énergie supérieure B (correction de recouvrement), celle de haute énergie des impulsions N_E qui proviennent de coïncidence fortuite (correction d'empilement)

Correction de recouvrement (figure 5).

La mesure d'O.N. de B seul montre que l'anisotropie du fond compton est différente de celle du photopic. Par diffusion compton, on collecte axialement des photons émis initialement suivant une orientation θ. L'anisotropie relative R_B du spectre de B est définie par le rapport :

$$R_B = \frac{\text{anisotropie énergie dégradée}}{\text{anisotropie du photopic}}$$

La figure 5 représente la mesure de R_B pour le ^{60}Co. Pour tenir compte des impulsions qui proviennent de B mais qui sont reçues dans la fenêtre A, il suffit de déterminer, à haute température, la fraction α_B de radiations dégradées dans la fenêtre de A : α_B se détermine par le comptage de la source B seule en fin d'expérience :

$$\alpha_B = \frac{N_A^\infty - B_A}{N_B^\infty - B_B}$$

Si N_A^T , N_B^T sont les comptages brutes dans les fenêtres A et B, l'anisotropie s'exprime alors par les relations :

$$E_A = \frac{\Delta_A - \alpha_B R_B E_B (N_B^\infty - B_B)}{N_A^\infty - B_A - \alpha_B (N_B^\infty - B_B)}$$

$$E_B = \frac{\Delta_B}{N_B^\infty - B_B}$$

$$\Delta = N^\infty - N^T$$

Correction d'empilement.

Le nombre de coups est typiquement de 400 par seconde et le temps mort de l'analyseur 5 µs. La correction d'empilement est faible. Nous l'avons négligé. B_B est déterminé, cependant, par la mesure de la source A seule. L'anisotropie déduite est définie par les relations précédentes. La figure 6 schématise les corrections à effectuer.

4.2.3. Conséquence.

Lorsque le spectre est observé avec un compteur NaI (Tl), il faut limiter les effets correctifs et principalement la correction de recouvrement. Ils sont minimisés, pour des effets d'anisotropie E_A, E_B comparables, lorsque le rapport des activités de B et de A est d'un tiers. Pour l'Ag Mn, les anisotropies E_{Mn} et E_{Co} sont définies à $\Delta E = 0{,}5\%$ près, le champ hyperfin à saturation H_n (sat) est donc déterminé avec une précision de 3% (figure 7).

Pour les alliages Au Ce, Ag Ce l'acitivité collectée est souvent faible. Les premières expériences consistent à montrer que le Ce est magnétique, c'est à dire qu'un effet d'anisotropie existe; l'activité du thermomètre (le Fe Co) est faible (figure 8). Ces deux exemples sont représentés figure 7 et 8.

Exemple de résultats. Etude du Mn dans l'argent. Le thermomètre est le Fe Co

Temps en mn	Champ appl. en oe	N^T_{Mn}	Δ_{Mn}	N^T_{Co}	Δ_{Co}	E_{Co} en %	E^{exp}_{Mn} en %	$1/T_{Co}$	$1/T^{cor}_{Co}$	H_n/T_{Mn}	H^{Mn}_n en Koe
0	5600	69.302	50.256	31.428	16.924	35,5	43,6	75,8	77,3	25.160	325
15	158	101.205	18.353	34.930	13.422	28,16	13,6			10.950	142
30	5600	69.881	49.667	31.623	16.729	35,1	43,1	75,1	76,5	24.870	325
45	118	104.723	14.835	36.143	12.209	25,6	10,5			9450	124
56	316	92.795	26.763	36.354	11.998	25,2	22,2			14.940	197
71	5600	71.001	48.557	31.865	16.489	34,6	42,1	74,15	75,5	24.160	322
86	473	85.893	33.665	33.653	14.699	30,85	28,1			17.590	235
97	394	89.613	29.945	34.614	13.738	28,83	24,8			16.082	219
112	5600	71.966	47.592	32.409	15.945	33,4	41,7	72	73,4	24.100	326
N comptage à 1°K	5600	120.363	N^∞_{Mn}	48.824	N^∞_{Co}						
	5600	119.345		48.308							
	0	119.277		48.182							
	0	119.384		48.368							
	0	119.400		48.465							
Co_{seul}	Correc. de recouv.	20.574		58.763	α_B						
		20.685		57.968							
Mn_{seul}	Correc. d'empilement			600	B_{Co}						
B	bruit	340		342	B_{Mn}						

Légende :

E_{Co} détermine la température T_{Co}

T_{Co} est corrigé en tenant compte du champ appliqué.

E_{Mn} en couplage fort détermine $H_{n/T}$

H_n du Mn est indiqué dans la dernière colonne.

Conditions de mesure :

Temps de comptage 10 minutes.

Expérience Ag Ce

Temps en mn	Champ	N^T_{Ce}	N^T_{Co}	E_{Co}	$N^{corrigé}_{Ce}$	$\overline{E}_{Ce}$	$\overline{E}_{Co}$	$1/T_{Co}$	$\overline{H}^{Ce}_n$
0	48.000	14.885	3837	18,28	10.535	9%	25,6	59	530 Koe
6		14.853	3639	23,2	10.600				
15		14,519	3628	23,3	10.294				
17		14.360	3561	24,9	10.180				
22.5		14.633	3533	25,6	10.478				
29		14.440	3479	26,6	10.331				
35		13,786	3474	27,0					
41		13.835	3509	26,2	10.514				
47.5		14.570							
53.5		14,426	3537	25,5	10.382				
59.5		14.536	3505	26,3	10.522				
66		14.595	3518	26	10.605				
73		14.444	3555	25,1	10.303				
81		14.207	3412	28,5	10.425				
86.5		14,402	3585	24,4	10.500				
92		14,379	3507	26,3					
∞	4800 Oe	15.855	4670		11.573				
		15.769	4472		11.506				
		15.811	4615		11.577				
		15.657	4601		11.439				
		15.365	4679		11.158				
B		1570	450						
Co_{seul}		15,698	19.603						

Légende :

- $N^{corrigé}_{Ce}$ représente N^T_{Ce} cc
  rigé des effets de recouvr
  ment et de décroissance
  radioactive.
- Temps de comptage 5 minute
- Le champ magnétique est fi

CHAPITRE V

METALLURGIE

Les échantillons sont préparés par trois techniques différentes : diffusion (impureté de transition), irradiation (La Ce), implantation (Au Ce, Ag Ce, Au_{1-x} Ag_x Yb). Les deux premières permettent une grande dilution de l'impureté, la troisième l'étude d'alliages difficiles à obtenir classiquement.

Les deux dernières méthodes posent le problème de la position et de l'environnement final de l'ion. La nature des défauts et leur position relative par rapport aux ions implantés est étudiées.

5.1. Préparation des échantillons.

5.1.1 Diffusion.

Une solution du radioélément est déposée sur la matrice métallique puis est diffusée sous courant d'hydrogène (ou sous vide) à une température proche du point de fusion de la matrice. La durée d'une diffusion est de l'ordre de douze heures. Sa qualité est vérifiée par une attaque chimique.

L'avantage est une grande dilution de l'impureté. La pureté de la matrice régit les problèmes éventuels d'interaction entre impuretés. Une analyse par activation a montré que la solution de $Mn\ Cl_2$, employée pour diffuser le manganèse, ne comporte pas de trace de fer.

Les alliages préparés par diffusion, sous courant d'hydrogène, sont :

Alliage	Condition	Nature du support	Pureté de la matrice
Au Mn	1000°C	creuset en quartz	5 N Johnson-Matthey
Cu Mn	1000°C	"	5 N Asarco
	fondu 1100°C	"	
Ag Mn	900°C	"	6 N Johnson-Matthey
	fondu 1000° C		
$Au_{1-x}Ni_xMn$	1000°C	"	Grenoble L T B T
Fe Co	1200°C	creuset d'alumine	Johnson Matthey
Ni Co	1200°C	"	"

5.1. 2. Irradiation.

Le principe est d'irradier un alliage pour obtenir l'impureté sous une forme radioactive. Il a été employé pour le La Ce et l'Au Eu..

L'alliage de La Ce est obtenu directement par une simple irradiation d'u feuille de lanthane (0,2 mm d'épaisseur) dans un flux de proton. Le ^{137m}Ce est cré par réaction nucléaire (P, 3 n) sur le ^{139}La stable. L'échantillon est irradié, pendant cinq minutes, au synchrocyclotron de l'institut de Physique Nucléaire,à l'énergie de résonance de la réaction,35 MeV. La figure 1 représente le spectre γ observé juste après l'irradiation. Elle montre que le principal isotope radioactif parasite est le ^{139}Ce dont la période est de 140 jours. L'activité initiale du ^{137m}Ce, de période 34 heures, est 100 µc,celle du ^{139}Ce 10 µc.

L'échantillon, après irradiation, est attaqué avec du papier métallographique pour enlever la couche d'oxyde formée en surface. Lors de cet attaque mécanique, seul le dixième de l'activité disparait. Il est soudé ensuite par point à un fil de cuivre qui est thermalisé à l'échangeur du sel de désaimantation.

L'alliage Au Eu initial est à 1% d'Eu stable. Par irradiation aux neutro on obtient les isotopes d'^{152}Eu observables par O.N. L'inconvénient est d'opérer sur des alliages concentrés qui vont présenter, aux températures de l'O.N., de fortes interactions magnétiques. Une distribution isotrope du champ moléculaire re l'alignement des noyaux difficile. L'alliage irradié a été étudié,préalablement à Genève [49],par mesure d'aimantation,qui a montré que l'Eu est dans un état magnétique S Par orientation nucléaire, l'anisotropie mesurée s'est avérée nulle. La difficulté d'alignement des noyaux d'europium peut être attribuée, sans

5.1.3. L'implantation.

L'implantation ionique permet d'injecter dans une matrice une impureté donnée. L'ion,sélectionné à l'aide d'un séparateur,d'isotope est accéléré sous une tension de 100 KeV. Il s'implante dans la matrice choisie sous une profondeur,R_i, d'une centaine de distances intératomiques. Pour le ^{137m}Ce,implanté dans une matrice d'or polycristalline, R_i est de l'ordre de 200 Å. La distribution des ions est lorenztienne avec une largeur ΔR_i, qui est pour le Ce de l'ordre de 100 Å. La mise au point de cette technique a été réalisée à Orsay par H. Bernas, J. Obert et D. Spanjaard en collaboration avec le laboratoire de Spectrographie de masse[50]. Le faisceau d'ions a une section de 3 mm par 30 mm. Son intensité, en élément radioactif, est de 10^{-2} microampère. Les échantillons ont une épaisseur de quelques dizièmes de mm, une largeur de 4 mm, une longueur de 10 mm. Un même faisceau peut irradier simultanément trois cibles.

Dans l'hypothèse d'une résolution infinie, la concentration en impureté C_i se calcule en fonction de l'activité A de la cible :

$$C_i = \frac{A\ 3.7\ 10^{10}}{\lambda\ V\ N_o} \times \frac{M}{\omega}$$

où λ est lié à la période T du radioélément, $\lambda = \frac{0,69}{T}$, V est le volume utile, c'est à dire la surface de la cible par la largeur d'implantation ΔR_i, $\overline{M}$ et $\overline{\omega}$ les masses atomique et volumique de la matrice. Une résolution finie conduit à collecter une partie des ions de masses voisines. Dans nos expériences cette contribution domine souvent celle du radioélément car elle provient d'isotopes stables. Elle s'évalue en tenant compte du temps d'irradiation de l'élément naturel de départ et du facteur d'enrichissement du séparateur qui est d'environ de 4000, dans le domaine des terres rares, pour un écart de masse de un. Les cibles sont polycristallines, les ions injectés ne sont donc pas canalisés.

L'activité de ^{137m}Ce est créée en irradiant, pendant quatre heures, une poudre d'oxyde de Lanthane de pureté 5 N dans le flux maximum de proton du synchrocyclotron (intensité 6 µA). La présence d'un chlorure parasite sur la masse 137 empêche d'utiliser la méthode classique de chloruration dans le séparateur. L'oxyde de lanthane est d'abord chloruré,dans un courant de tétrachlorure de carbone et de chlore,puis placé dans le four du séparateur où un chauffage à 800°C est suffisant pour extraire une tension de vapeur de 10^{-5} mm de Hg. Le rendement obtenu est plus faible que celui d'une chloruration in situ.

L'implantation de l'^{175}Yb se fait, elle, par la méthode classique de chloruration. L'activité de l'^{175}Yb est produite par irradiation d'oxyde d'Ytterbium de pureté 5 N dans une pile de neutrons thermiques à un flux de 2.10^{13} n/s pendant une durée de 48 heures. Le tableau ci-dessous indique l'activité recueillie juste après l'implantation.

Alliage		Activité
Au Ce	1	10 µc
	2	4 µc
	3	
	4	3 µc
Ag Ce	1	2 µc
	2	3 µc
$Au_{0.9}$	$Ag_{0.1}$	100 µc
$Au_{0.2}$	$Ag_{0.8}$	150 µc
$Au_{0.6}$	$Ag_{0.4}$	100 µc
Au		100 µc

Remarque.

- Pour le Ce 10 µ c correspond à 10 ppm si on suppose le pouvoir de résolution infini.
- Pour l'Yb 100 µ c correspond à 200 ppm.

Les matrices binaires $Au_{1-x}\ Ag_x$ ont été préparées dans un four à induction puis roulées sous forme de feuille de 0,3 mm d'épaisseur et recuites à 800°C sous courant d'hydrogène pendant vingt quatre heures.

5.2. Environnement de l'ion implanté.

Les ions de Ce, créés par réaction sur le lanthane, ont une énergie de recul non négligeable de l'ordre de quelques centaines de Kev. Le problème de l'ion qui recule après réaction nucléaire est analogue à celui de l'ion implanté à l'aide d'un séparateur d'isotope.

5.2.1. Ralentissement d'une particule chargée dans un solide.

Le ralentissement d'une particule dans un solide est du à deux types de mécanismes [51][52] : les chocs élastiques noyau-noyau; les chocs électroniques où l'énergie de la particule incidente passe dans les états excités électroniques du solide qui est dissipée ensuite sous forme de chaleur.

Seuls les chocs nucléaires créent des défauts dans le réseau. Ils ne sont cependant actifs que si l'énergie cédée à l'ion du réseau est supérieure à l'énergie de seuil H qui est nécessaire pour créer un intersticiel; H est de l'ordre de 25 eV. L'atome primaire actif ainsi produit donne, lors de chocs ultérieurs, plusieurs autres défauts. Les chocs électroniques deviennent prépondérants à partir d'une énergie E_c qui s'estime simplement :

$$E_c = E \times \frac{M_1}{}$$

M_1 est la masse de la particule incidente d'énergie E_o, E_c l'énergie électronique des états excités du réseau, m la masse de l'électron. Pratiquement E_c est égal à :

$$E_c = M_1 \text{ Kev}$$

Pour des protons, E_c est voisin du KeV. Le ralentissement initial des protons, qu'irradie la feuille de lanthane, se fait surtout par chocs électroniques. Le pourcentage α des chocs nucléaires actifs par rapport au nombre total de chocs est faible ($\alpha \sim 4.10^{-4}$)[52]. Le nombre de défauts, créés par proton incident, s'évalue grossièrement en fonction de la perte d'énergie ΔE des protons dans le solide:

$$\gamma_D = \alpha \frac{\Delta E}{4H}$$

Pour le La Ce, ΔE est égal à 2 MeV, γ_D à 10.
Pour les ions implantés, E_o est voisin de 100 KeV, M_1 de 140. La plupart des chocs sont élastiques. Un modèle simple, basé sur l'approximation d'une sphère dure (Kinchin)[53], donne le nombre de défauts γ_D produits par ion incident :

$$\gamma_D = \frac{E_o}{2H}$$

Pour les cas étudiés, γ_D est voisin de 1000.

Le tableau suivant représente la répartition des impuretés et des défauts pour les alliages La Ce, et Au Ce, du zéro absolu, dans l'hypothèse d'une distribution uniforme des derniers. Pour le La Ce la majeure partie des défauts est créée par le flux de proton irradiant.

	Activité	N_i	C_i en ppm	C_D en ppm	P_1
La Ce	10^{-1} µc	6.10^{11}	10^{-3}	100	
Au Ce	10 µc	6.10^{10}	10	10 000	0,1

N_i C_i, C_D sont, respectivement, le nombre et la concentration des impuretés et des défauts. P_1 est la probabilité de trouver un ion proche voisin d'un défaut. Ce schéma n'a qu'un intérêt indicatif. Les implantations sont faites à température ambiante; les processus de migration et de recombinaison des défauts sont alors importants [54]. La distribution des défauts n'est pas uniforme dans l'échantillon, elle garde le caractère directionnel de la trajectoire de l'ion incident.

5.2.2. Position finale de l'ion.

Le facteur important est la taille de l'impureté.

Si le rayon atomique de l'ion incident est supérieur à celui de la matrice, sa position finale est celle d'un ion substitutionnel. Dans le cas contraire, la probabilité de le voir en interstitiel est grande. Les expériences de canalisation confirment partiellement ces règles simples. L'attraction de l'impureté par ses défauts modifie, notamment, cette situation. Dans l'alliage Fe Ce, une grande proportion des ions occupe un site interstitiel[50]. Les rayons atomiques des ions implantés et des matrices utilisées sont :

	La	Ce	Yb	Au	Fe
Rayon atomique en Å	1,83	1,81	1,92	1,44	1,26

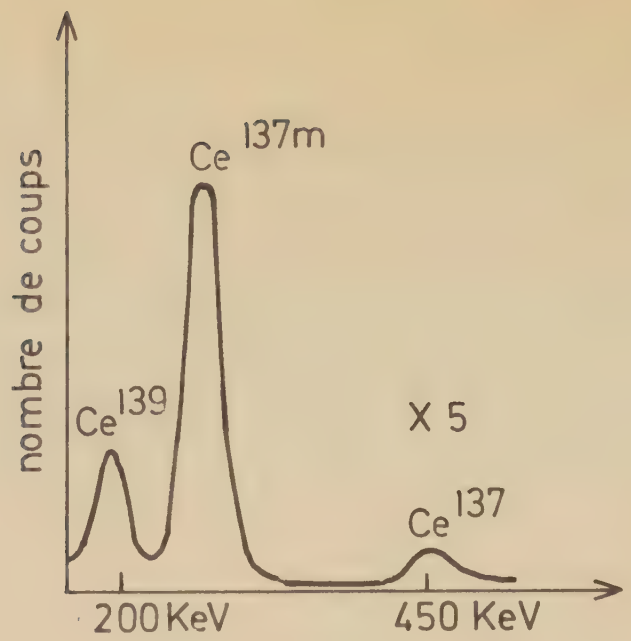
5.2.3. Nature des défauts.

Les dommages produits par irradiation ont été étudiés par microscopie électronique. Bernas et al [54] ont ainsi observé la distribution des défauts créés par l'implantation d'Ytterbium dans des matrices d'or et de fer. Les doses employées sont de 10^{13} ions par cm^2 et coïncident avec celles des mesures radioactives. Les conclusions principales sont :

- le nombre de défauts est égal à celui des ions injectés
- la majeure partie est formée par des boucles de lacunes(1000 par boucle)
- la distribution des défauts ΔR_D est celle des ions avec un parcours R_D cependant inférieur : $R_D \sim 0{,}7\ R_i$. Ceci prouve que 30% des impuretés sont loin des défauts, 70% proches. Pour ces dernières il faut préciser la position relative de l'impureté et du défaut qu'elle a produit. (A température ambiante la situation des boucles de lacunes est statique). La solubilité de l'ion va jouer un rôle important dans ce problème.

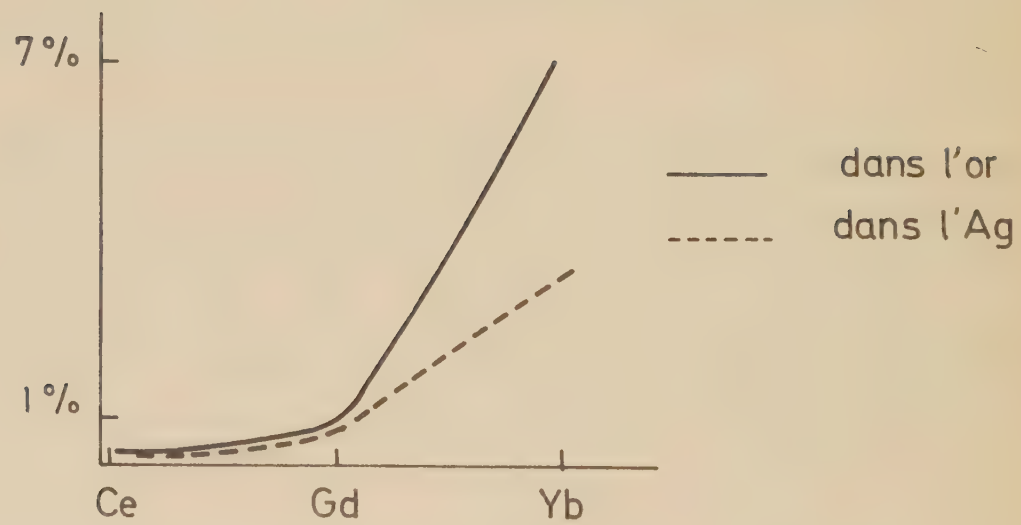
5.2.4. Environnement final.

Atome soluble. Christiansen et al [55] ont étudié le spectre Mössbauer du ^{57}Fe (durée de vie 10^{-7} sec) dans le fer. Le ^{57}Fe est créé directement par réaction (d, P) à une énergie de 5 MeV. Le spectre, observé à température ambiante, est identique à celui



. Spectre ϒ après irradiation du La.

Fig : 1



Solubilité des terres rares dans l'or et l'argent

Fig : 2

de l'alliage diffusé de Fe ^{57}Co. Dans un temps court, inférieur à 10^{-7} sec, l'environnement du ^{57}Fe est celui idéal d'un ion substitutionnel, entouré d'ions fer; la distance défaut-impureté est supérieure à une distance intératomique.

Les expériences hyperfines sur les alliages solubles implantés Fe Au, Fe Sb [56] confirment cette conclusion. Lorsque la dose est supérieure à 10^{14} ions-cm^{-2}, les effets de recouvrement entre les impuretés et les différents défauts sont inévitables. L'avantage de l'O.N. est de travailler à faible dose.

Atome non soluble. La non solubilité et la taille de l'ion corrige cette version optimiste. Dans le cas extrême du césium dans le fer ion non soluble et de grand rayon atomique (2.8 Å), De Waard et al [56] ont montré que les ions implantés occupent au moins trois sites qui coïncident avec la présence de une ou deux lacunes proches voisines.

Pour conclure, l'implantation ionique est une méthode positive, si elle est employée pour une impureté difficilement soluble de rayon atomique pas trop différent de celui de la matrice cible [56].

5.3. Cas spécifique des ions étudiés.

La situation du La Ce est identique à celle, décrite plus haut, du ^{57}Fe dans le fer. Le problème principal est ici la présence de plusieurs phases dans la matrice de lanthane. Le lanthane a deux phases, hexagonale et cubique. La première est stable à basse température (T < 300°C). L'état de la matrice, après irradiation, est difficile à connaitre à cause de l'échauffement important du au ralentissement des protons incidents. La courte durée de vie du ^{137m}Ce (2 jours) n'a pas permis de faire de traitements métallurgiques ultérieurs.

Le cérium, dans l'or et l'argent, a une solubilité faible de quelques centaines de ppm (figure 2) [57]. L'emploi de l'implantation est justifié. Actuellement, seul l'alliage, de Mg Ce, de métaux normaux a pu être préparé classiquement [58]. La réactivité du magnésium vis à vis de l'oxygène évite que les impuretés de terres rares s'oxydent. Les alliages d'Ag Ce, d'Au Ce, obtenus par fusion, ont été jusqu'à présent un échec [49][59].

L'Ytterbium dans l'or a une solubilité de 3% dans l'argent, de 8% dans l'or. Les alliages préparés par implantation sont donc théoriquement "idéaux" ce que semblent confirmer les expériences d'O.N. faites à Oxford sur le système Au Yb [59][60]. Le passage aux matrices binaires Au_{1-x} Ag_x montre que l'environnement de l'ion implanté n'est pas celui de l'ion diffusé (chapitre 7).

CHAPITRE VI

Pour une impureté magnétique 3d, le couplage Γ se manisfeste dans une "simple" mesure de l'aimantation à saturation. L'électron 3d n'a pas un caractère ionique, l'effet des déphasages δ_Γ est important. En première approximation, la donnée du champ hyperfin à saturation $H_n(sat)$ permet d'estimer la valeur relative de Γ dans les différentes matrices étudiées.

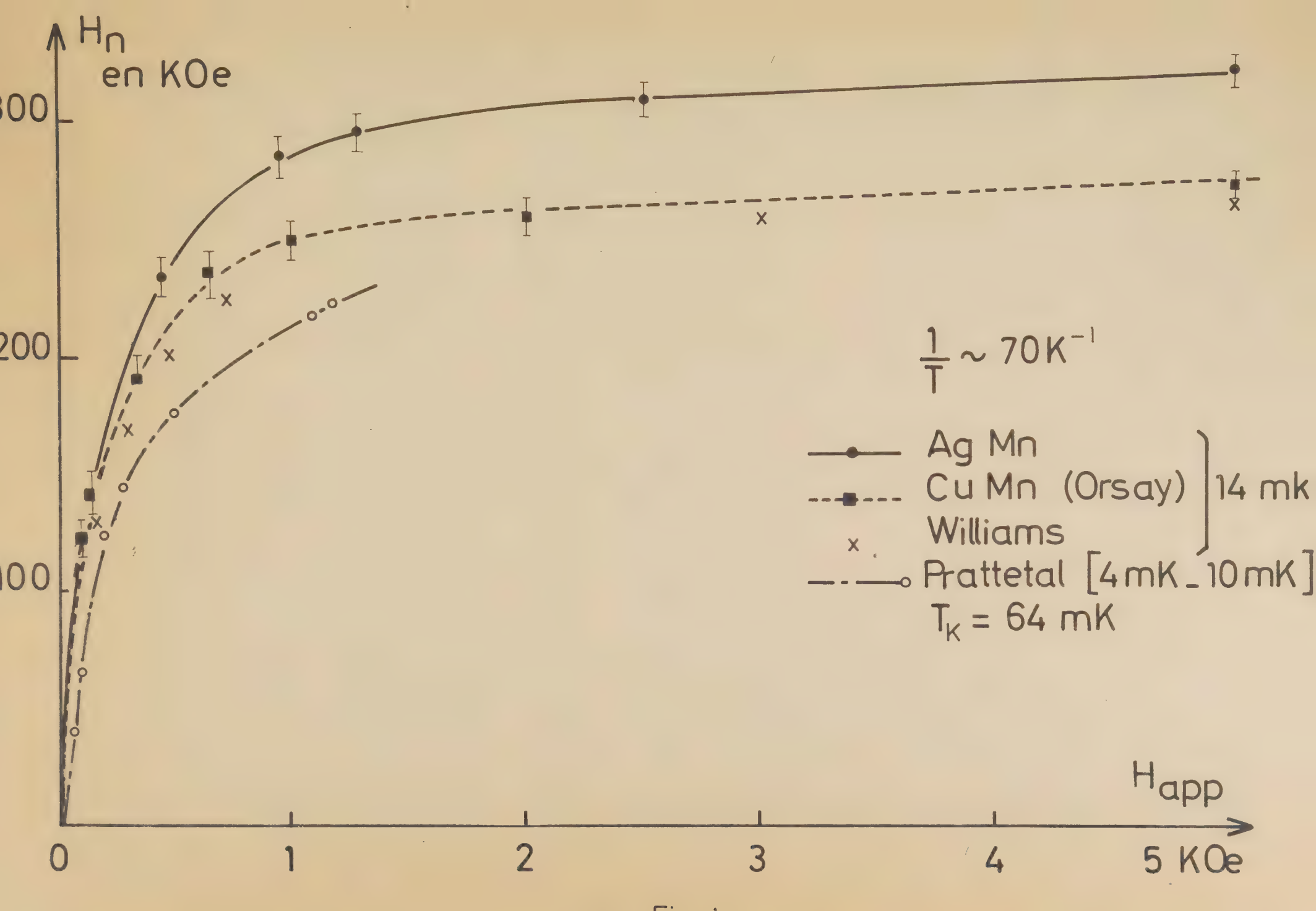
La force du couplage résonnant influence le comportement en champ H. L'écart au modèle théorique ionique, $E_{Th}^{5/2}$, peut la caractériser. Pour la préciser, on suppose le noyau décrit par un champ hyperfin unique H_n (chapitre 3).

Il existe de nombreuses méthodes pour mesurer Γ : R.M.N., résistivité, interaction entre impuretés magnétiques, R.P.E., variation de température supraconductrice ... Interprétées dans un formalisme donnée, elles définissent une échelle relative des forces de couplage qui sont souvent difficiles à comparer quantitativement à d'autres résultats analysés dans une théorie différente. La bibliographie dans ce domaine est complexe, nous nous limitons volontairement aux mesures d'aimantation et de R.P.E.

6.1. Remarques expérimentales.

L'anisotropie γ des noyaux de ^{54}Mn dépend de deux types de paramètres. L'un est lié à l'impureté (A, S, g), l'autre est la température des noyaux. L'anisotropie du ^{60}Co dans le fer est utilisé comme indicateur de température lorsque le champ appliqué H est supérieur à 3 Koe (chapitre 4). L'emploi d'un thermomètre de Fe Co nécessite des corrections de recouvrement et l'extrapolation de la température ce qui affecte principalement les résultats en champs magnétiques faibles, ici 100 Oe.

Le facteur de recouvrement dépend de la détermination de l'anisotropie relative R_{Co} du ^{60}Co dans la "fenêtre" du ^{54}Mn. R_{Co} est mesurée, lors de deux expériences, sur l'échantillon de Fe Co seul : $R_{Co} = 0,94$. Pour extrapoler correctement la température T, on varie lentement, entre chaque point de mesure, le champ magnétique, ce qui évite l'échauffement du sel paramagnétique.


H_n en KOe
300
200
100
$\frac{1}{T} \sim 70 K^{-1}$
Ag Mn
Cu Mn (Orsay)
Williams
14 mk
Prattetal [4mK_10mK]
$T_K = 64$ mK
H_{app}
0
1
2
3
4
5 KOe

Pour le Cu Mn, nous avons déterminé dans une première série d'expériences le champ hyperfin à saturation H_n (sat); le Fe Co est utilisé alors comme thermomètre primaire. Dans une deuxième série, nous étudions l'anisotropie du Cu Mn seul. La mesure en champ fort définit la température (H = 5 Koe, H_n = 272 Koe L'avantage est d'éviter les corrections de recouvrement. Le domaine H visé est celui des champs faibles, 100 Oe - 1000 Oe, l'aimant "bas champ" polarise l'échantillon.

L'adjonction de résistance au carbone doit permettre de suivre les dérives en température et d'améliorer ainsi la précision de la méthode. L'emploi de détecteurs au Germanium évite les corrections.

6.2. Champ hyperfin à saturation H_n(sat).

Orientation nucléaire.

Sa détermination est indépendante du mode d'analyse choisi. Les résultats obtenus sont comparés à ceux de Williams [32] et Pratt [61], sur la figure (1). Les champs hyperfins à saturation des alliages étudiés sont :

Alliages	H_n(sat) en Koe	Ref
Au Mn	- 400 ± 10	(30) (32)
$Au_{0,99}Ni_{0,01}Mn$	- 410 ± 10	
Ag Mn	- 328 ± 10	(62) (63)
Cu Mn	- 280 ± 10	(32) (34)

Les résultats d'O.N., en champ magnétique fort semblent indiquer que la force du couplage Γ décroit du cuivre à l'or.

Discussion.

L'accord entre les différentes expériences d'orientation nucléaire est excellent. Manhes a mesuré récemment le moment à saturation μ_{sat} de ces alliages [18]

Alliages	μ_{sat}/μ_B	R Koe/μ_B	conditions expérimentales
Au Mn	4,5 ± 0,1	- 89	0,05 < T < 4,2 K
Ag Mn	3,1 ± 0,1	- 105	H ∿ 80 Koe
Cu Mn	4,22 ± 0,1	- 65	

L'inversion, rencontrée pour l'Ag Mn, est inexpliquée. Les mesures de susceptibilité indiquent, à haute température, que le manganèse avec argent correspond, au moins, à un spin S = 2. On remarque cependant que le rapport R ($R = H_n(sat)/\mu_{sat}$) semble sensible à l'hybridation de la bande de conduction : la bande d est plus proche du niveau de Fermi dans le cuivre que dans l'or et l'argent.

Les expériences de chaleur spécifique nucléaire déterminent aussi le champ hyperfin $H_n(sat)$. Les résultats de Duchatenier et al sont [64] :

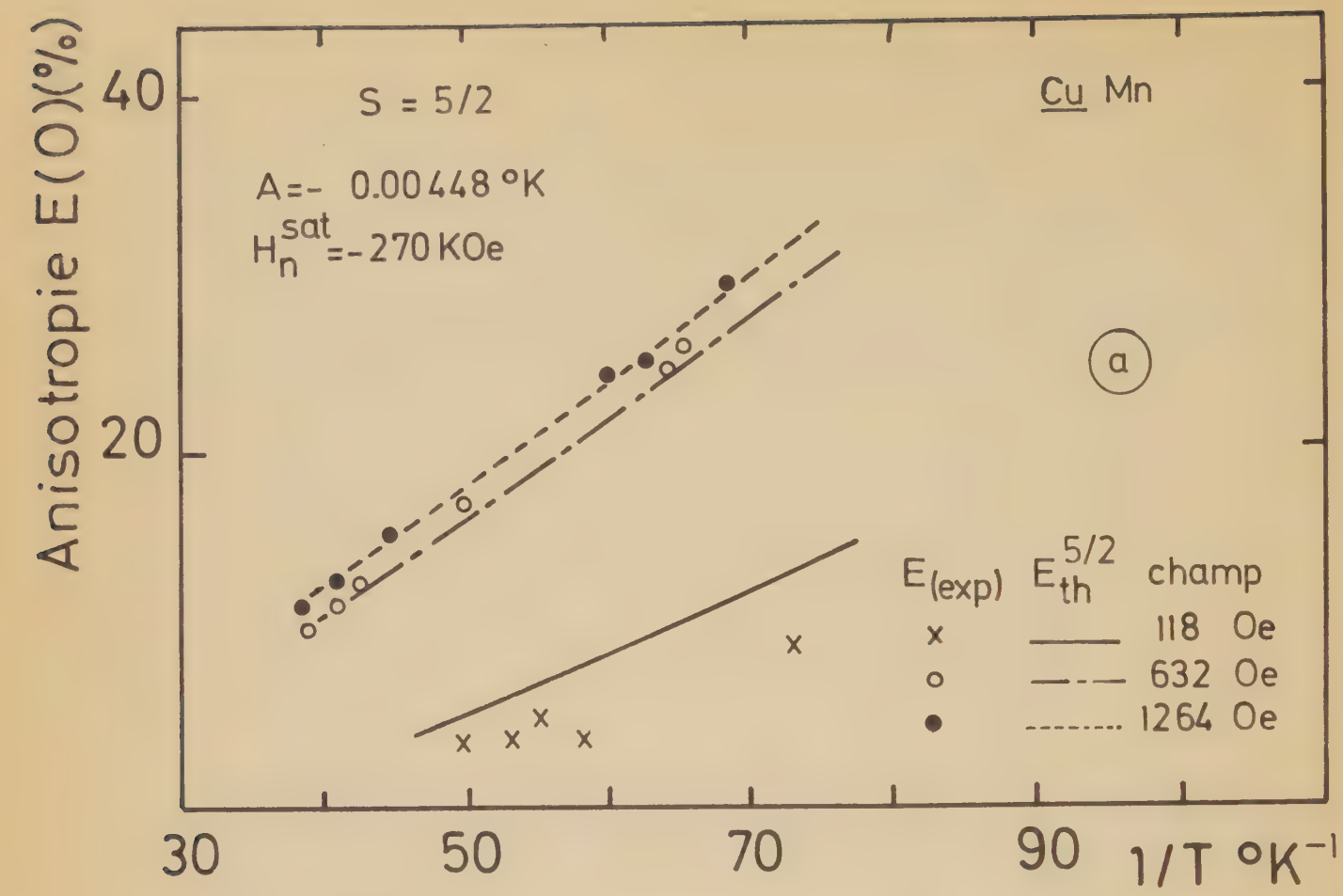
Alliages	$H_n(sat)$ en Koe	S	concentration
Au Mn	- 340	5/2	0,083 - 0,16%
Ag Mn	- 310	5/2	0,015 - 1,15%
Cu Mn	- 430	5/2	0,78 - 1,02%

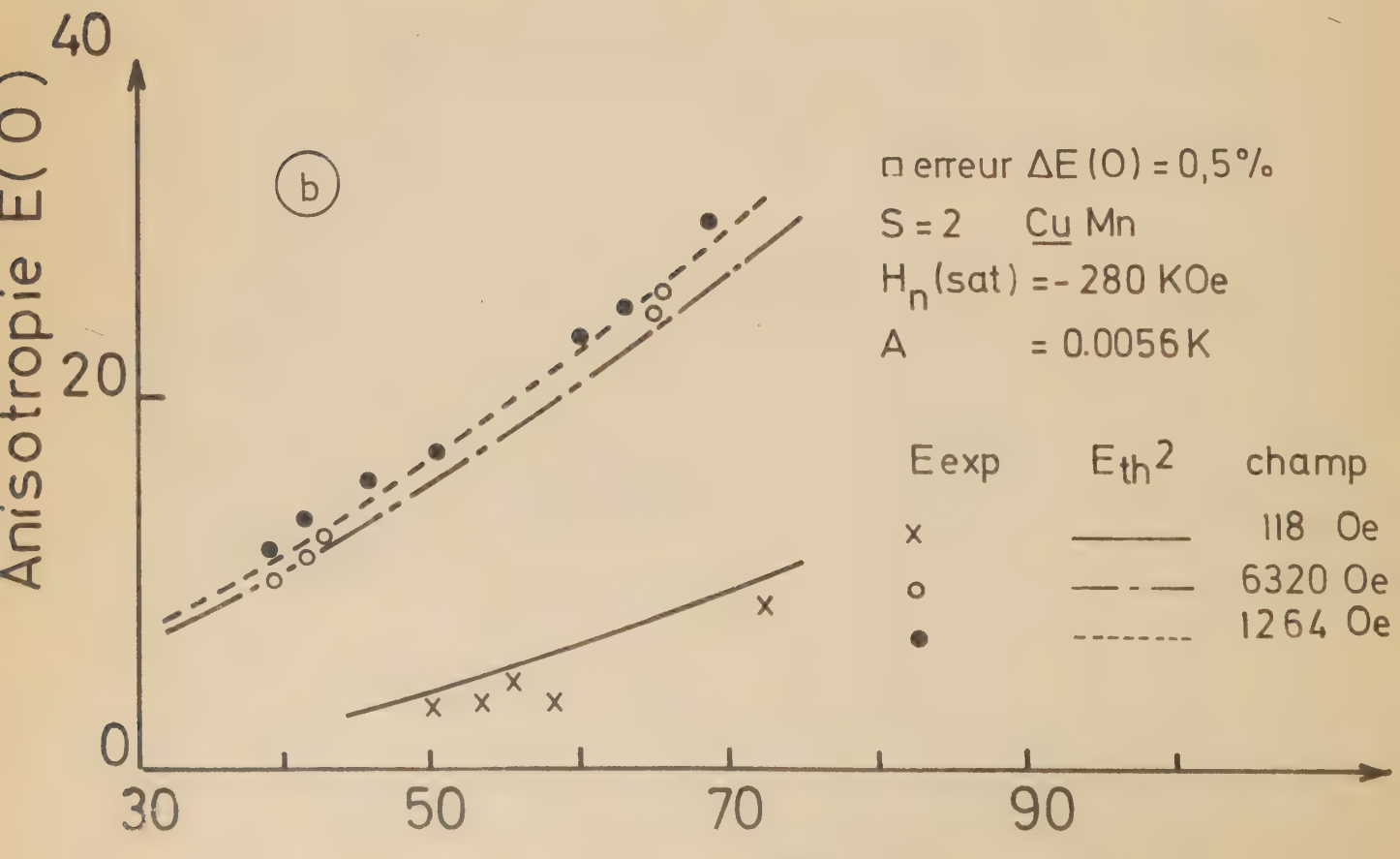
Ils sont en assez bon accord pour les matrices d'or et d'argent, en désaccord par contre pour le cuivre dont la forte valeur semble due à une contribution importante de la matrice. Les moments magnétiques des noyaux stables des différentes matrices sont :

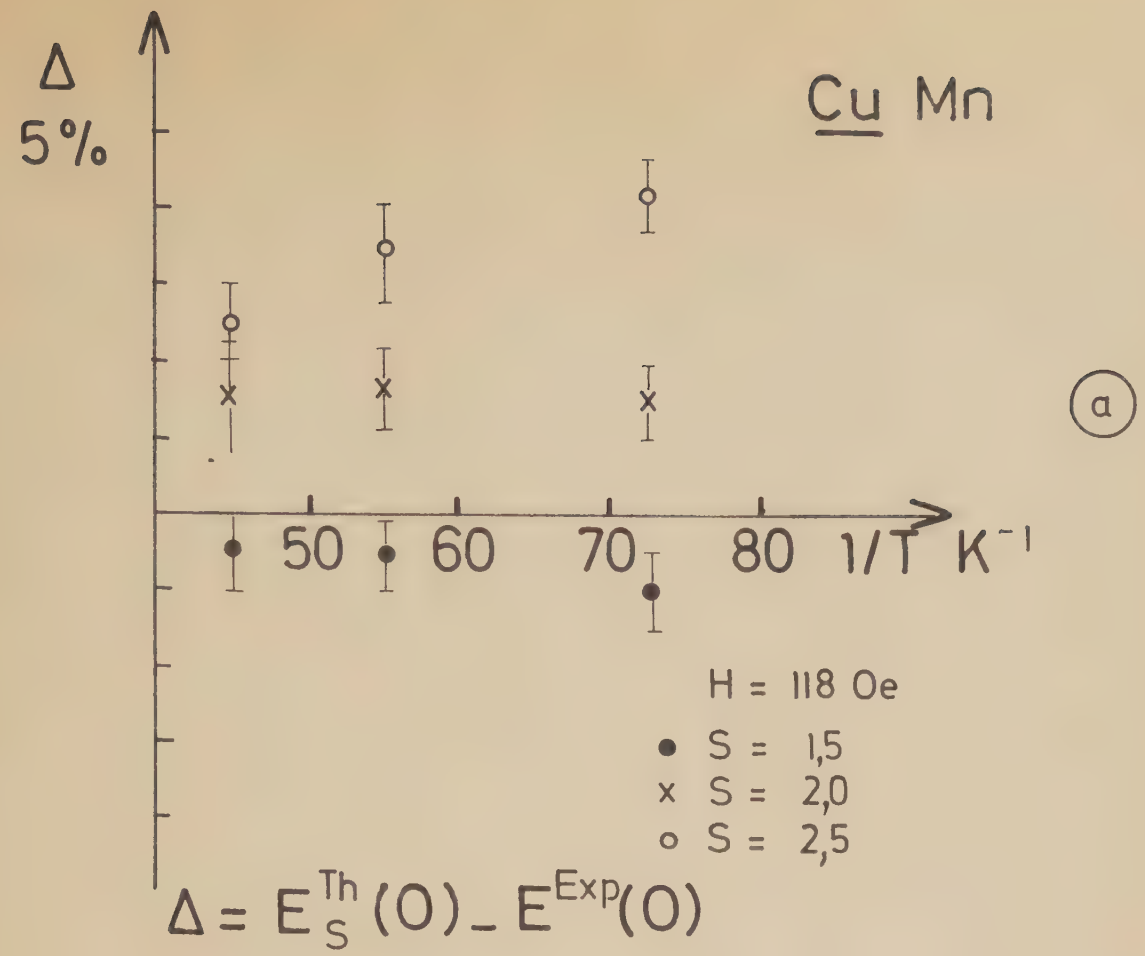
noyau	^{197}Au	^{109}Ag	^{107}Ag	^{65}Cu	^{63}Cu
μ_n en m.n	0,145	0,113	0,130	2,38	2,26
I	3/2	1/2	1/2	3/2	3/2

Si on suppose que la différence $\Delta H_n(sat)$ entre l'O.N. et les chaleurs spécifiques nucléaires provient de la contribution des noyaux proches voisins, cette dernière est d'environ 80 Koe. Cette valeur semble trop forte.

Les expériences de chaleur spécifique permettent d'estimer l'entropie qui est associée au degré de liberté de l'impureté magnétique : $k \log (2S + 1)$. Les valeurs obtenues par Duchatenier et al sont indiquées; cette détermination est cependant imprécise.


Anisotropie E(O)(%)
40
20
S = 5/2
Cu Mn
A=- 0.00448 °K
H_n^{sat} =- 270 KOe
a
$E_{(exp)}$ $E_{th}^{5/2}$ champ
x —— 118 Oe
o —·— 632 Oe
● ------ 1264 Oe
30
50
70
90
1/T °K⁻¹


Anisotropie E(O)
40
20
0
b
□ erreur ΔE(O) = 0,5%
S = 2 Cu Mn
H_n(sat) =- 280 KOe
A = 0.0056 K
Eexp E_{th}^2 champ
x —— 118 Oe
o —·— 6320 Oe
● ------ 1264 Oe
30
50
70
90


Δ
5%
Cu Mn
a
50
60
70
80
1/T K⁻¹
H = 118 Oe
• S = 1,5
x S = 2,0
o S = 2,5
Δ = E_S^Th(0) − E^Exp(0)

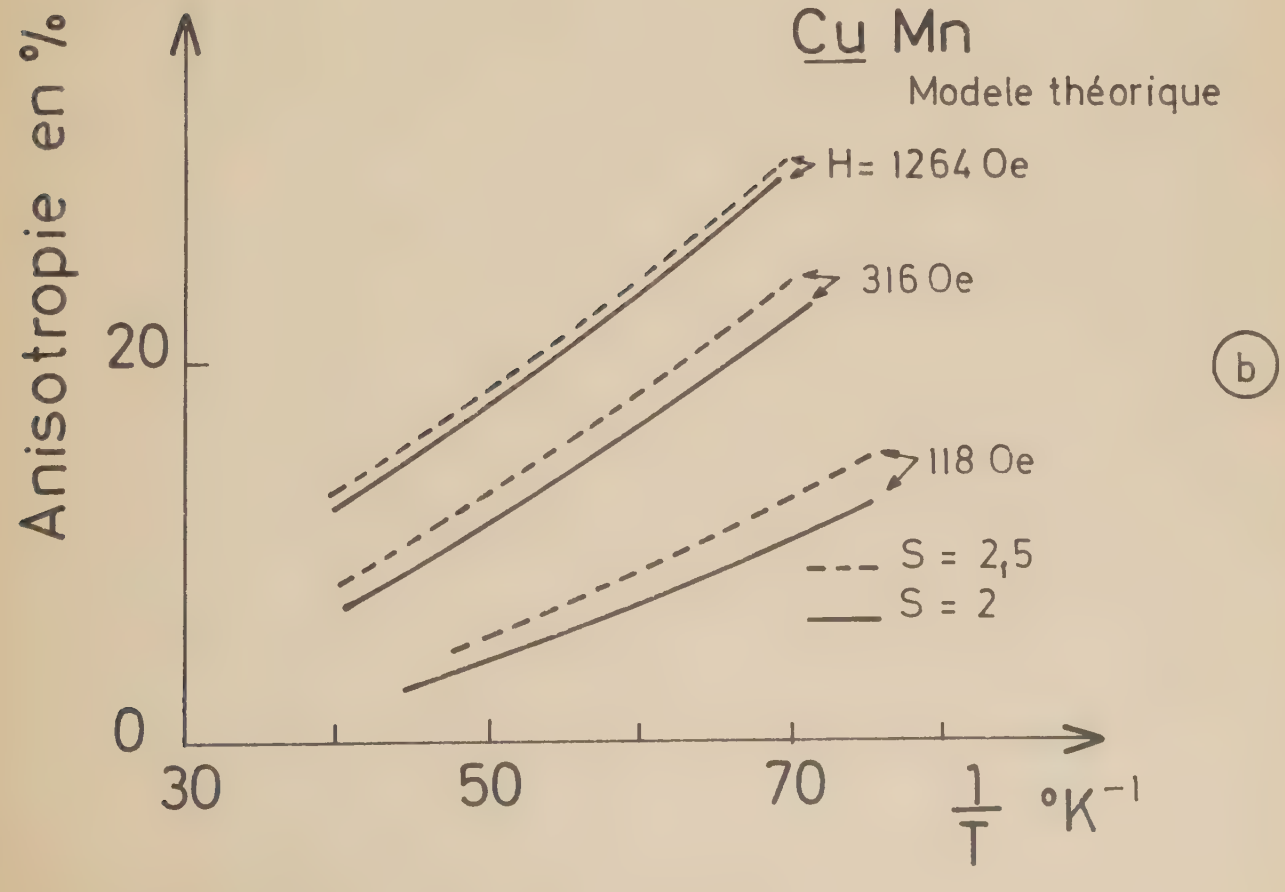

Anisotropie en %
Cu Mn
Modele théorique
H= 1264 Oe
316 Oe
118 Oe
S = 2,5
S = 2
b
20
0
30
50
70
1/T °K⁻¹

Fig : 2

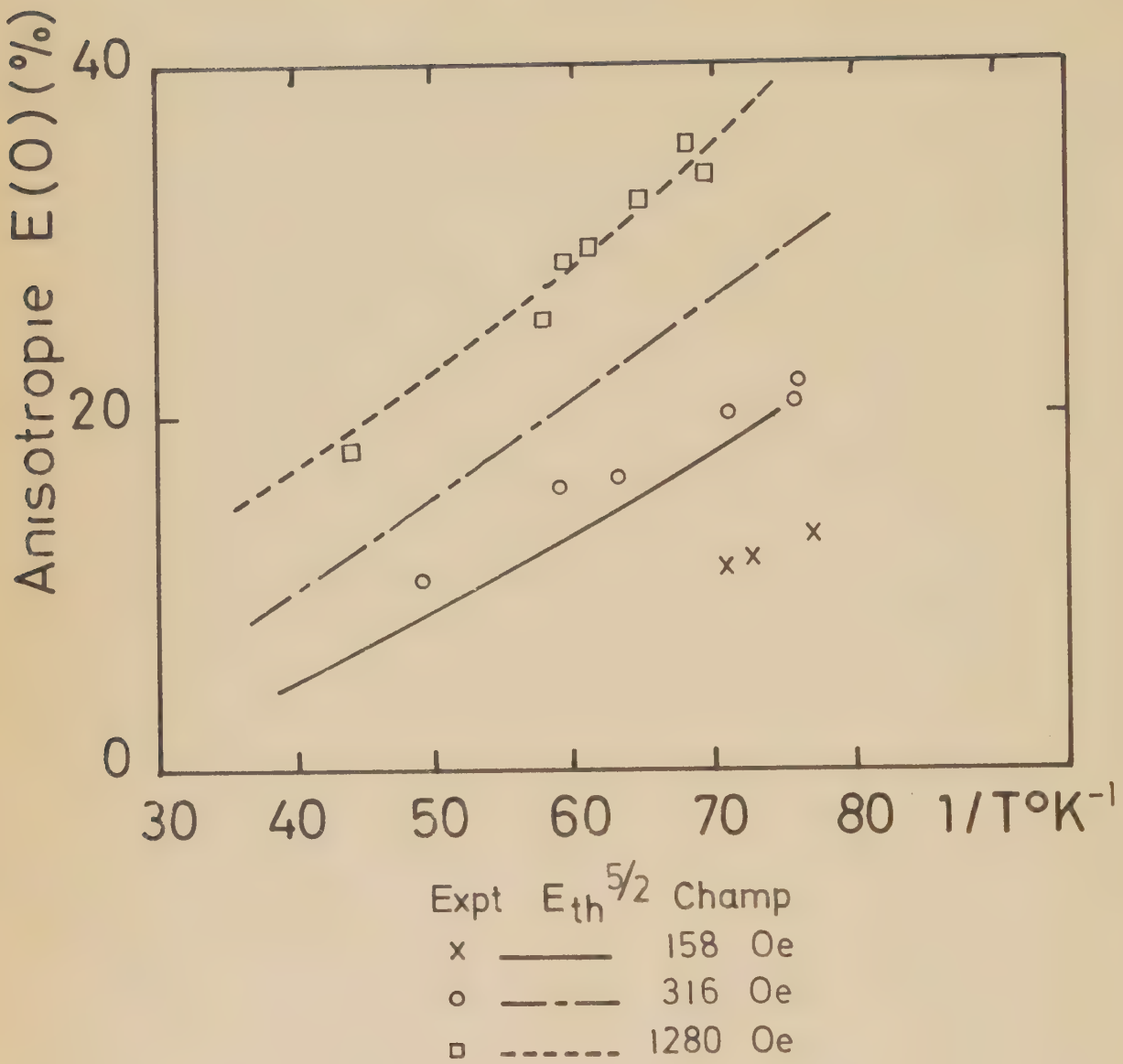

Anisotropie E(O) (%)
40
20
0
30
40
50
60
70
80
1/T°K⁻¹
Expt
E_th^5/2
Champ
x
158 Oe
o
316 Oe
□
1280 Oe

Fig : 4

6.3. Etude en champ magnétique.

6.3.1. Déviation au modèle de couplage résonnant faible.

Le Cu Mn :

Le champ hyperfin $H_n(sat)$ est déterminé, l'anisotropie théorique E_{th} dépend du paramètre S (A est liée à S et $H_n(sat)$. La valeur du moment à saturation $g\mu_B\ S = 4{,}22\mu_B$, restreint le choix de S à 5/2 et 2.

La figure 2-a représente l'écart Δ entre l'anisotropie théorique, calculée pour S = 5/2, 2, 3/2, et celle mesurée E_{exp} dans un champ magnétique de 118 Oe. Le Cu Mn n'est pas décrit, en champ magnétique faible, par l'hamiltonien de l'ion libre $\mathcal{H}_o$ avec S = 5/2 ou 2. Par contre, E_{exp} est supérieure à $E_{th}^{3/2}$.

La figure 2-b compare les anisotropies théoriques de S = 5/2, 2 en fonction du champ appliqué H. L'écart, ΔE à $1/T \sim 70\ K^{-1}$, est :

H	$\Delta E = E^{5/2} - E^{3/2}$
118 Oe	1,88%
316	1,79
632	1,08
1234	0,6

L'anisotropie expérimentale est mesurée, corrections faites, à $\Delta E = 0{,}5\%$. Les deux modèles sont différenciables au-dessous de 1000 Oe. Les courbes 3-a et 3-b indiquent que l'anisotropie E_{exp} correspond à celle du modèle S = 5/2 pour H > 630 Oe. L'écart $\Delta E = E^{5/2} - E^{2}$ est faible, l'attribution d'un spin pour l'impureté de manganèse est quelque peu illusoire. Si l'échantillon est à couplage résonnant faible, le choix de S est défini par l'accord entre E_{th} et E_{exp} en fonction de H. Chapitre 7, cette étude confirme l'état fondamental du cérium dans l' argent et l'or.

L'Ag Mn :

La même analyse est faite, figure 4, pour l'Ag Mn où E_{exp} est comparée à $E_{th}^{5/2}$. E_{exp} tend vers $E_{th}^{5/2}$ dans un champ appliqué de 1280 Oe. En champ magnétique faible, la déviation est plus forte que celle du manganèse dans le cuivre. Elle indique un couplage résonnant plus fort en contradiction avec les mesures hyperfines mais en accord avec les résultats de Manhes [18] et de Huard [65] (Cela signifie seulement que le rapport R dépend de la matrice hôte).

Les conclusions de cette analyse se résument ainsi :

a
$\underline{Cu}$ Mn $H < 630$ Oe $|S| < 2,5$ et 2

$\underline{Ag}$ Mn $H < 1280$ Oe $|S| < 2,5$ et 2

b $\Gamma_{\underline{Cu}\ Mn} < \Gamma_{\underline{Ag}\ Mn}$ car $E^{5/2} - E^{\underline{Cu}\ Mn}_{exp} < E^{5/2} - E^{\underline{Ag}\ Mn}_{exp}$

6.3.2. Estimation d'une température de Kondo - Modèle de couplage résonnant fort.

Le $\underline{Cu}$ Mn : Pour connaitre la force du couplage Γ, nous transcrivons l'anisotropie mesurée en champ hyperfin $\overline{H}_n$. La dépendance de H_n, en fonction du champ H à $\frac{1}{T} \sim 70\ K^{-1}$, est décrite par la figure 5. Les trois fonctions H_o^S ($S = \frac{5}{2}, 2, \frac{3}{2}$) y sont indiquées. En champ magnétique fort, H_n tend vers $H_o^{5/2}$ ou H_o^2 . Ce résultat est déjà mentionné dans l'étude précédente.

L'estimation d'une température caractéristique θ est définie par la relation :

$$\frac{H_n}{H_n(sat)} = \frac{\mu^2_{eff}/\mu_{sat}}{3k\ (T+\theta)} \times H$$

Avec $\mu_{sat} = 4$, $\mu_{eff} = 4,9$ on obtient :

$$\theta_{\underline{Cu}\ Mn} = 25 \pm 10\ mK$$

La même étude est faite, pour l'$\underline{Ag}$ Mn, sur la figure 6. La valeur de θ, avec les mêmes paramètres, est :

$$\theta_{\underline{Ag}\ Mn} = 34 \pm 10\ mK$$

Cette mesure constitue la première détermination de la température de Kondo de l'alliage $\underline{Ag}$ Mn par orientation nucléaire. Pour le $\underline{Cu}$ Mn, des expériences ont été faites préalablement par Williams [32] et Pratt [61]. La température de Kon qui est donnée par ces deux groupes, est la même ; les résultats expérimentaux divergent pourtant (figure 1).

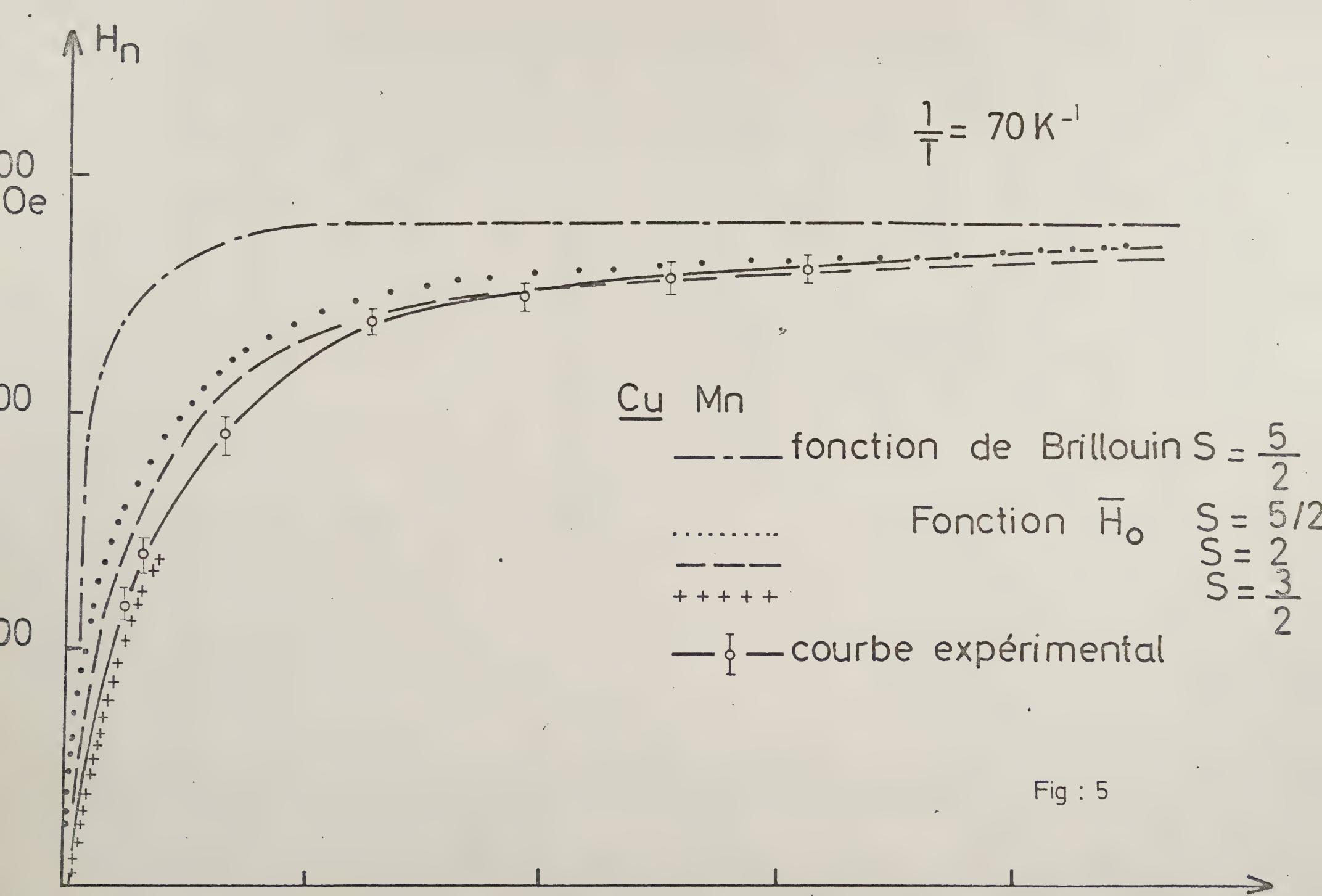

H_n
$\frac{1}{T} = 70\,K^{-1}$
Cu Mn
fonction de Brillouin $S = \frac{5}{2}$
Fonction $\overline{H}_o$ $S = 5/2$
$S = 2$
$S = \frac{3}{2}$
courbe expérimental

Fig : 5

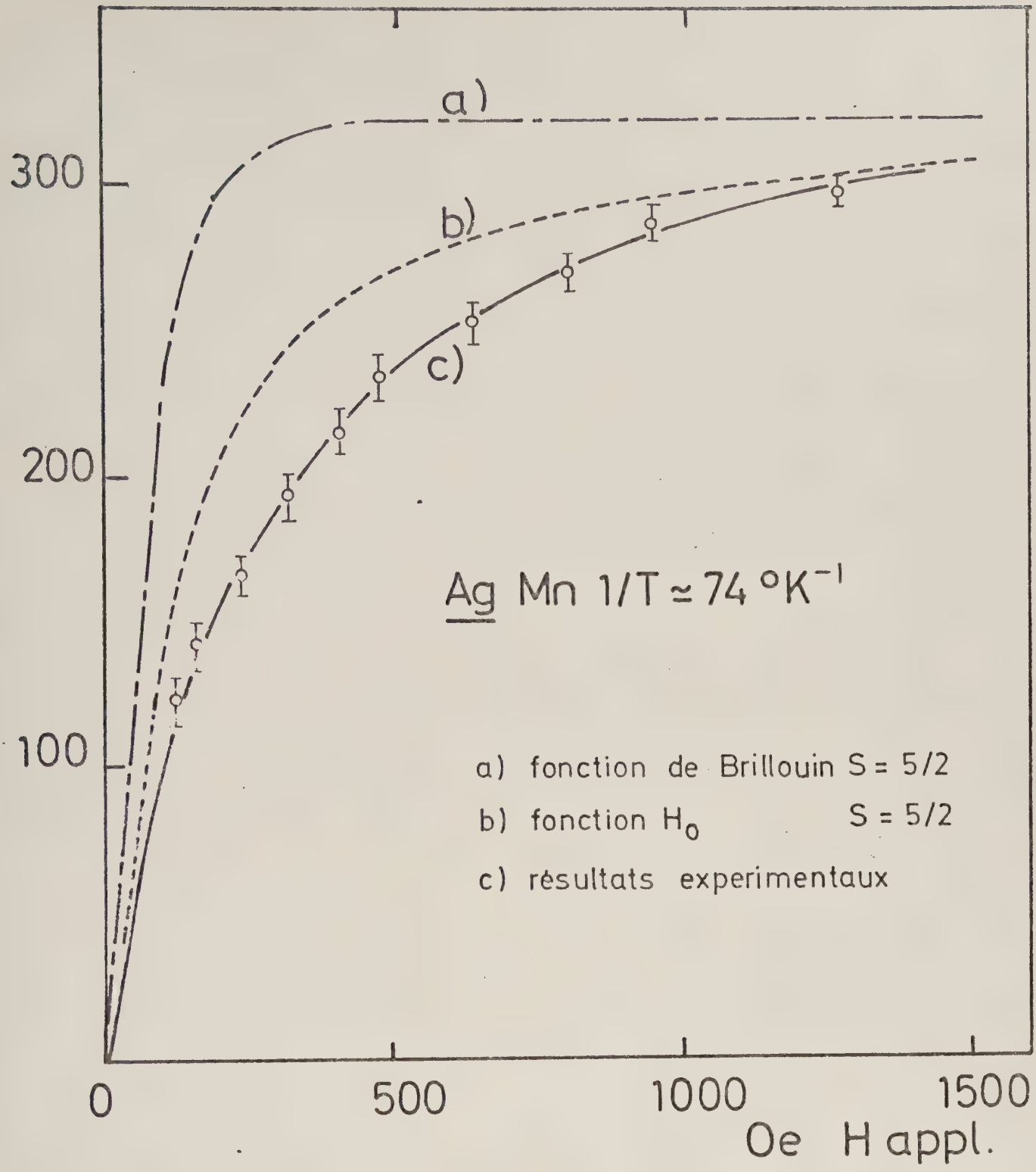

a)
b)
c)
300
200
100
Ag Mn 1/T ≃ 74 °K⁻¹
a) fonction de Brillouin S = 5/2
b) fonction H_0 S = 5/2
c) résultats experimentaux
0
500
1000
1500
Oe H appl.

Fig : 6

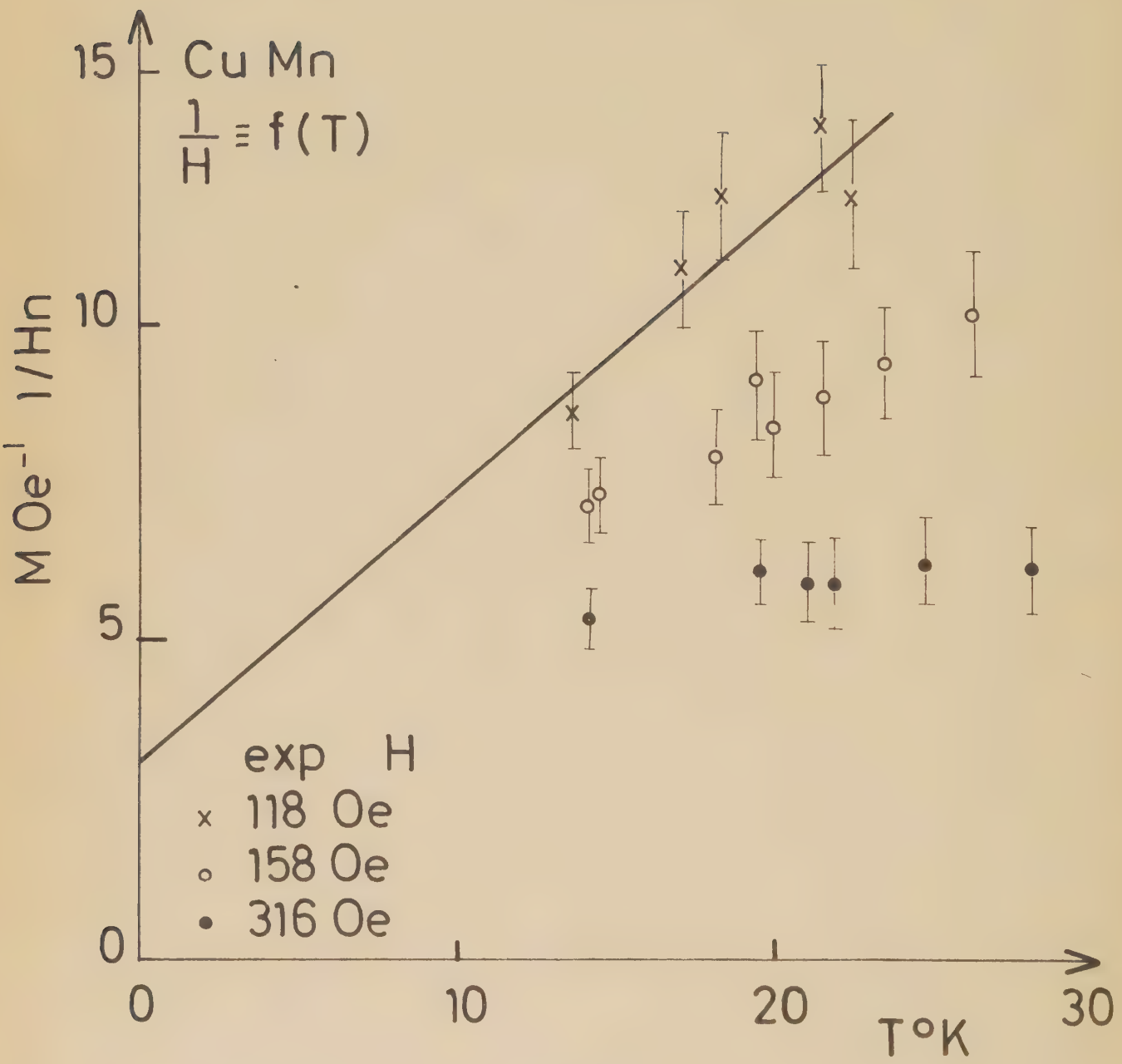

Cu Mn
1/H ≡ f(T)
M Oe⁻¹ 1/Hn
15
10
5
0
0
10
20
30
T°K
exp H
x 118 Oe
o 158 Oe
• 316 Oe

Fig : 7

La valeur θ obtenue par Campbell et al, 60 mK, est déterminée par une extrapolation linéaire à partir du point expérimental le plus bas en champ magnétique, H = 150 Oe, ce résultat ne donne pas la susceptibilité initiale qui correspond à un champ magnétique faible vis à vis de $\frac{kT}{g\mu_B}$. Cette difficulté est inhérente aux expériences d'orientation nucléaire qui n'est pas une méthode de zéro comme la mesure d'une susceptibilité initiale. Pour tenir compte de ce facteur, nous avons effectué des mesures en champs magnétiques plus faibles (118 Oe) en ayant une bonne estimation de la courbure en champ. Les températures caractéristiques mentionnées sont définies par la pente initiale à la courbe $H_n = f(H, T=cte)$. Les résultats divergents de Pratt et al sont inexpliqués [61].

Dans cette analyse, on suppose que le noyau est décrit par un champ hyperfin unique, hypothèse fausse pour $T_K < T$ (chapitre 3). Elle conduit, dans notre cas, à une surévaluation de la température de Kondo. La fonction $\overline{H}_o$ varie lentement avec la température T. Pour H = 118 Oe, dans le cas du Cu Mn, l'évolution de $\overline{H}_o^S$, est :

$\frac{1}{T}$	S = 5/2	S = 2	S = 3/2
70	144 Koe	128	109
65	142	125	107
60	139	122	104
55	135	118	102
50	130	113	98

L'écart expérimental est de 40 Koe pour $\Delta T \sim 17$ mK (figure 7). Cette variation est trop rapide pour être expliquée par un simple modèle de couplage résonnant faible où S est alors un paramètre phénoménologique à ajuster en fonction du champ magnétique H. Pour l'Ag Mn, la dépendance en température est faible, un modèle phénoménologique envisageable. Des mesures d'orientation nucléaire, au-dessous de 10 mK, doivent préciser ces déviations.

6.4. Influence des processus de relaxation.

Une expérience d'Heeger et McElroy[66] indique que l'adjonction d'impuretés auxiliaires augmente la largeur résiduelle de la raie de résonance du Cu Mn : l'élargissement est de 72 G% pour une impureté de Silicium. L'analyse du phénomène réside dans l'hypothèse d'une fonction d'onde dσ perturbée par mélange kd :

$$\psi_{d\sigma} = \psi^{o}_{d\sigma} + \sum_{k} \frac{V_{dk}}{E^{o}_{d} - E_{k}} \psi_{kd}$$

Par l'intermédiaire de $\psi_{k\sigma}$, l'impureté magnétique est sensible à la diffusion "spin orbite" sur l'impureté auxilaire de silicium (σ^{*}_{sf} du Si,dans le Cu,10^{-18} cm^2). L'action d'un tel mécanisme sur les processus de renversement du spin de l'impureté magnétique n'est pas claire. L'expérience, qui va être décrite, n'est intéressante que dans l'hypothèse (à confirmer) où ce mécanisme est réellement efficace.

Le but est d'étudier l'influence des processus de relaxation sur une expérience d'O.N. On part d'une situation où le manganèse est bien décrit par la fonction $H_o^{5/2}$ (cas de l'Au Mn), on cherche à modifier la relaxation de l'impureté magnétique pour atteindre la condition $\tau_e < T_n$ du modèle "antérieur" : y a-t-il alors une augmentation du champ hyperfin H_n (chapitre 3).

Le choix du nickel comme impureté auxilaire semble bon. D'une part la section efficace σ_{sf} du nickel est supérieure à celle du silicium dans le cuivre, d'autre part la différence de masse entre l'or et nickel constitue un facteur supplémentaire d'augmentation de σ_{sf}.On a là un mode de relaxation supplémentaire qui doit situer l'alliage $Au_{0,99}$ $Ni_{0,01}$ Mn dans le domaine de relaxation rapide $\tau_e \lesssim T_n$ ($T_n^{Au\ Mn} \sim 10^{-9}$ sec). Le résultat obtenu est nul. (figure 8). On observe même une variation contraire liée à la présence probable de traces de fer (voir paragraphe suivant).

La condition $\tau_e < T_n$ est réalisée sans doute pour les alliages Ag Ce, Au Ce. T_n est voisin de 3.10^{-8} sec. et τ_e diminuée pour les échantillons implantés.

Les expériences d'orientation nucléaire, dans les alliages dilués, ont toujouurs donné des valeurs de champ hyperfin H_n inférieur à la fonction H_o de l'ion libre qui semble donc bien constituer l'analogue de la fonction Brillouin dans les mesures d'aimantation.

---

* σ_{sf} : section efficace de renversement de spin des électrons de conduction sur le site de l'impureté.

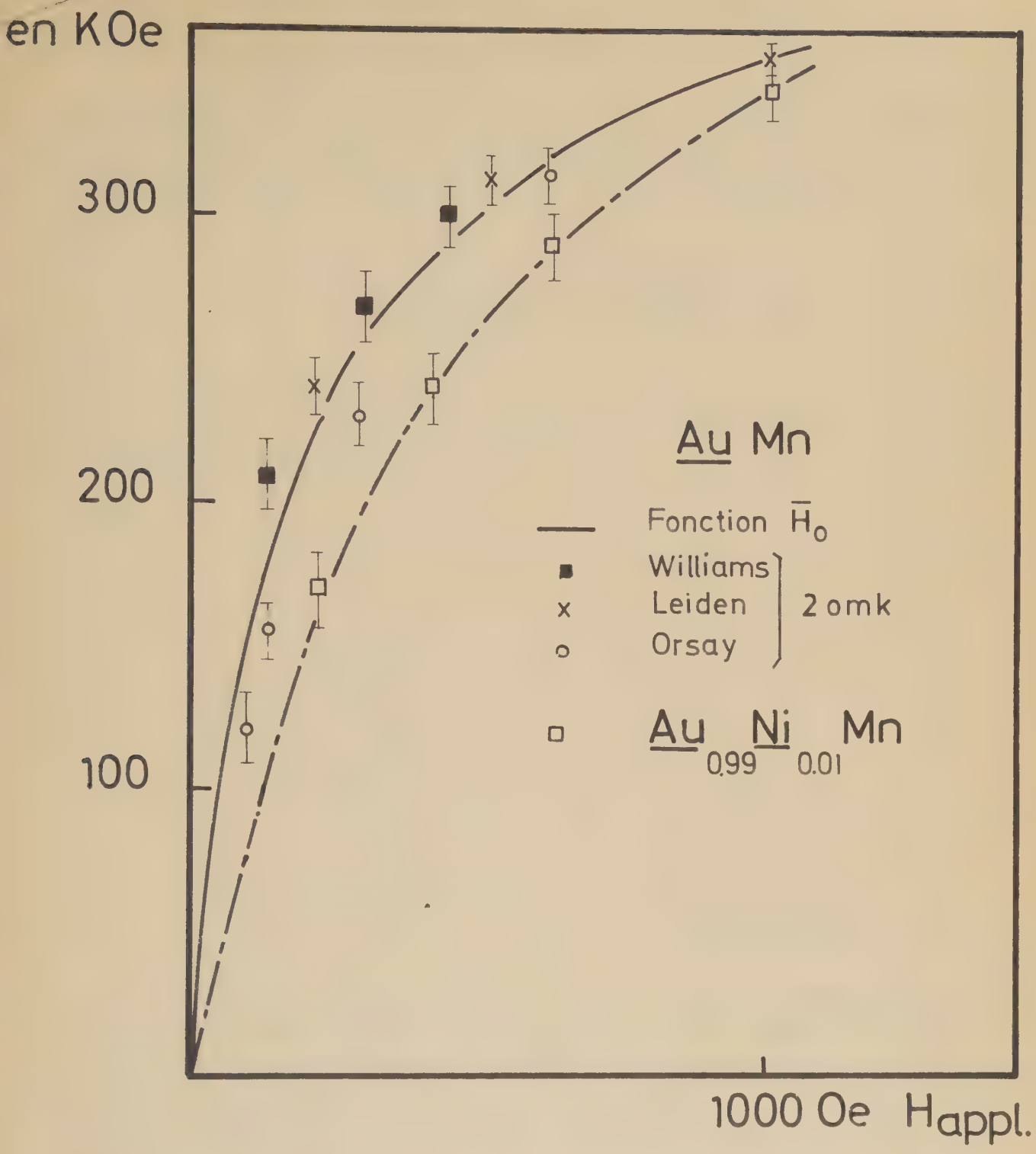

en KOe
300
200
100
Au Mn
Fonction $\bar{H}_o$
Williams
Leiden
Orsay
2 omk
$Au_{0.99}$ $Ni_{0.01}$ Mn
1000 Oe $H_{appl.}$

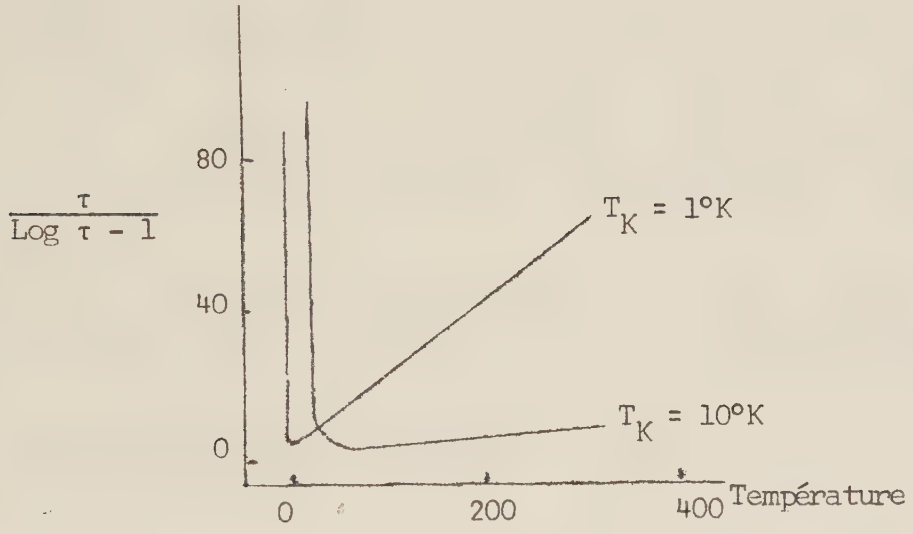
Fig : 8

6.5. Mesures de l'aimantation. Description de l'impureté magnétique.

Les mesures de susceptibilité χ ne sont pas décrites par une loi de Curie Weiss "universelle". Le moment effectif μ_{eff} et la température caractéristique θ varient suivant la gamme de température étudiée (Hurd [65] - Manhes [18]). Le calcul de la susceptibilité χ à tous les ordres en Log $\frac{kT}{D}$ peut s'écrire (Hurd) :

$$\frac{1}{\chi} = \frac{3k}{g^2 \mu_B^2 S(S+1)} \left(T + T_K \frac{\tau}{\text{Log } \tau - 1}\right) \qquad (1)$$

τ est égal à $\frac{T}{T_K}$. La variation de $\frac{\tau}{\text{Log } \tau - 1}$ en fonction de la température T est représentée par la figure :



Pour $T_K \gtrsim 20$ K, la susceptibilité est décrite par une simple loi de Curie Weiss. Par contre, pour $T_K \lesssim 1$ K, cette fonction dépend fortement de la température. L'accord entre les résultats expérimentaux et une simple loi de Curie Weiss détermine seulement, dans un domaine T donné, des paramètres phénoménologiques qui ne sont pas liés defaçon simple à l'état magnétique Γ_M de l'impureté (S, g, A).

Les résultats de Hurd ainsi analysés, sont :

Alliage	μ_{eff} en μ_B	μ_{sat}	Conditions Expérimentales
Cu Mn	4,93 ± 0,27	4,02 ± 0,25	$10^K < T < 300^K$
Ag Mn	4,73	3,84	20 ppm<c<200 ppm
Au Mn	5,38	4,47	

Un essai d'ajustement des résultats expérimentaux à la relation (1), par une méthode des moindres carrés, donne :

alliage	μ^*_{eff}	T_K^*
Cu Mn	5,27	1,1
Ag Mn	5,44	0,88
Au Mn	5,97	0,50

Marhes a montré que l'évaluation de T_K n'est valable que pour $T \sim T_K$.
Les paramètres phénoménologiques de la loi de Curie Weiss à la température T sont :

$$\mu^2_{eff}(T) = \mu^2_{eff}(\infty) \frac{(\text{Log } \tau - 1)^2}{\text{Log } \tau \, (\text{Log } \tau - 1) - 1}$$

$$\theta' = \frac{T_K}{\text{Log } \tau \, (\text{Log } \tau - 1) - 1}$$

τ	$\frac{\mu^2_{eff}(T)}{\mu^2_{\infty}}$	$\frac{\theta}{T_K}$	$\frac{\theta}{T}$
10	0,85	5	0,5
20	0,80	4	0,08
50	0,82	4,8	0,1

Pour $7 < \frac{T}{T_K} < 100$, la relation (1) est bien représentée numériquement par l'expression [20] :

$$\chi = \frac{g^2 \mu_B^2 \, S(S+1)/1,22}{3k(T + 4,5\ T_K)}$$

Nous supposons donc que θ est égal à $4,5\ T_K$ ce qui définit une température de Kondo:

$$T_K \ \underline{Cu}\ Mn = 5 \pm 2\ mK$$

$$T_K \ \underline{Ag}\ Mn = 7 \pm 2\ mK$$

On ne retrouve la situation de l'état magnétique isolé que pour un champ H très supérieur à $kT_K/g\mu_B$ ce qui est confirmé par le calcul de perturbation de Giovannini et al [67].

Les mesures de susceptibilité à basse température donnent

	Réf.	θ	T_K	Conditions Expérimentales
Cu Mn	Kirschoff (68)	10 mK	2 mK	$T \sim 0,012$ K
	Manhes (18)	20 mK	5 mK	$T \sim 0,1$ K
	Careaga (18)	0,1 K	17 mK	$T \sim 1$ K

Ag Mn, Au Mn	Réf.	θ
	Ag Mn (18)	20 ± 10 mK
	Au Mn (18)	5 mK

Elles sont en très bon accord avec les déterminations obtenues par Orientation Nucléaire qui, comme prévu, surestime T_K (ou θ).

Les mesures de susceptibilité, dans un large domaine de température, montrent la difficulté de relier les expériences d'aimantation en champs faibles et forts. Elles illustrent la complexité du problème posé qui se traduit différement dans une méthode hyperfine comme l'O.N. L'avantage de l'O.N. est que son mode de description dépend fortement du rapport A/kT_K . Pour $A/kT_k > 1$, les propriétés hyperfines sont décrites par l'hamiltonien $\mathcal{H}_0$;S est constant (on tient compte implicitement de la température car un degré d'orientation est suffisant si $k\,T \sim A$). Pour $A/kT_k \ll 1$, et $g\mu_B H/kT_k \ll 1$, la description des propriétés du noyau est fondamentalement différente. L'inconvénient de l'O.N. est qu'il n'existe pas de calcul théorique sur ce problème. La R.P.E. est compliquée par la présence d'un phénomène de "bottleneck" impureté-électron de conduction ($g_s \sim g_e$). Les résultats expérimentaux sont décrits par les équations d'Hasegawa: il suppose l'impureté dans un état magnétique Γ_M, isolé, en interaction avec les électrons de conduction par un mécanisme d'échange [69]. La seule différence est qu'il faut introduire un couplage direct impureté réseau (T_{dL}). Ce temps de relaxation phénoménologique T_{dL} indique sans doute que le "réservoir" des électrons de conduction n'est pas sans influence sur la nature S. Sa valeur dans différentes matrices est :

Alliage	T_{dL}	T_K	Ref
Cu Mn	$4,10^{-9}$ sec	5 mK	(70)
Ag Mn	$2,9\times10^{-9}$ sec	7 mK	(70)
Cu Cr	$5,10^{-10}$ sec	1 K	(69)

T_{dL} semble varier avec la force du couplage $\Gamma(T_K)$.

6.6. Remarques sur les effets d'interaction en O.N.

Lorsque les interactions entre impuretés deviennent prépondérantes, les impuretés magnétiques s'alignent suivant la résultante du champ moléculaire H_M et du champ appliqué H. Pour les alliages dilués du type Cu Mn, la distribution du champ moléculaire est isotrope. Si $H_M > H$, les noyaux sont alignés localement par le moment magnétique S_i figé dans la direction Z_i du champ moléculaire. La distribution angulaire des rayons γ est définie par rapport à Z_i qui fait un angle θ_i par rapport à H.

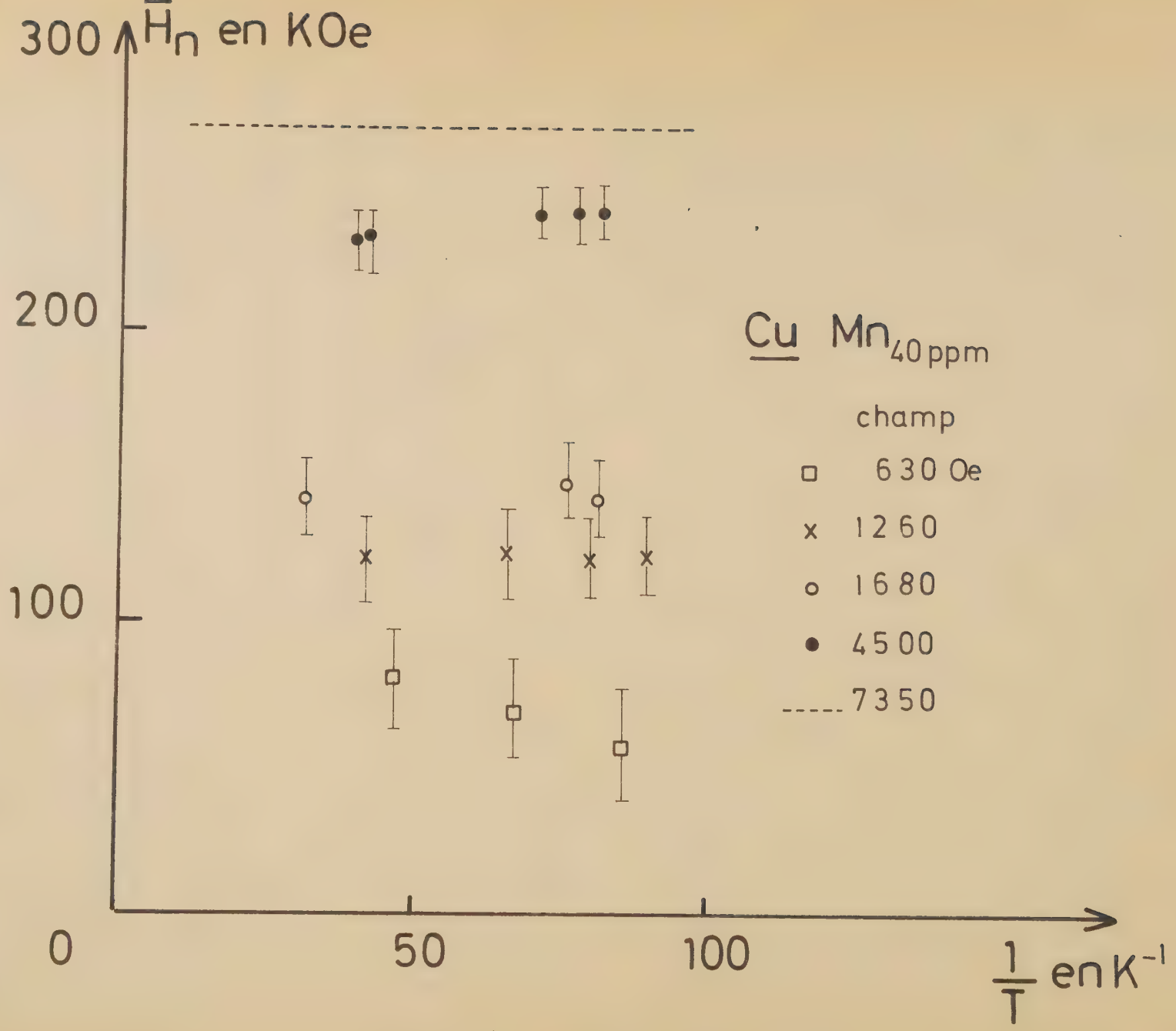

300
$\bar{H}_n$ en KOe
200
100
0
50
100
$\frac{1}{T}$ en K^{-1}
Cu Mn 40 ppm
champ
630 Oe
1260
1680
4500
7350

Fig : 9

L'anisotropie totale E (o) est atténuée :

$$E(o) = \sum_i E(\theta_i)$$

Elle se traduit par une diminution "apparente" du champ hyperfin équivalent $\overline{H}_n$ lorsque la température décroit [32]. Le comportement diffère de celui d'une impureté isolée.

Pour les alliages Cu Mn, Ag Mn, aucun mode d'interaction n'est décelé. Cette absence est facilitée par la forte température de Kondo du fer dans ces matrices : au-dessous d'une certaine concentration critique C_o, les interactions magnétiques sont faibles [16]. (C_o est de l'ordre de quelques centaines de ppm)

Pour les alliages Au Mn étudiés, les effets d'interaction sont présents. Les traces de fer sont ici gênantes. Elles proviennent soit de la matrice soit du traceur radioactif. Des expériences simultanées, O.N.-Aimantation, doivent permettre de réaliser une étude en concentration. La géométrie des échantillons utilisés par O.N. est "souple", il est possible de faire sur le même alliage des mesures précises d'O.N. et de résistivité.

Nous avons observé récemment les effets d'interaction sur un échantillon de Cu Mn à 40 ppm de Mn (Sanchez-Flouquet) Figure 9.

CHAPITRE VII

ALLIAGES DILUES DE CERIUM ET D'YTTERBIUM

Les impuretés de terres rares ont un niveau lié virtuel étroit et gardent un caractère ionique. Les effets de champ cristallin sont importants et peuvent influencer le mélange k-f. Les expériences d'orientation nucléaire sur les impuretés de terre rare permettent d'étudier l'état fondamental à basse température et la force du couplage résonnant Γ_2 . Ces expériences ont été faites sur des échantillons implantés ou irradiés qui ne sont pas des matériaux idéaux. Nous indiquons les résultats bruts obtenus E_{exp}. Pour l'alliage La Ce, la déviation au schéma de couplage résonnant faible s'interprète comme caractéristique d'un état Kondo à basse température. Les alliages Ag Ce, Au Ce correspondent à un couplage résonnant faible. Les résultats sur le système Au_{1-x} Ag_x Yb diffèrent de ceux obtenus par mesure d'aimantation à haute température.

7.1. Les ions Ce^{3+}, Yb^{3+} dans les isolants

Le couplage spin-orbite (0,1 eV) est fort vis à vis des effets de champ cristallin. Les ions de terre rare sont décrits par les états propres du moment cinétique total J. L'état fondamental des ions Ce^{3+}, Yb^{3+} est respectivement $J = \frac{5}{2}$, $J = \frac{7}{2}$.

Sous l'effet du champ cristallin, l'état $J = \frac{5}{2}$ du cérium se décompose en plusieurs niveaux Γ. Le splitting C est de l'ordre de 10^{-2} eV. En symétrie cubique, le Ce^{3+} se décompose en un doublet Γ_7 et un quartet Γ_8 dont la projection suivant la base $|J, J_Z>$ est :

	Sur la base $\|J, J_Z>$	$<J_Z>_{sat}$
Γ_7	$0{,}4083 \left\|\pm\frac{5}{2}\right> - 0{,}9129 \left\|\mp 3/2\right.\right\|$	0,83
Γ_8	$0{,}9129 \left\|\pm\frac{5}{2}\right> + 0{,}4083 \left\|\mp 3/2\right.\right\|$	1,83
	$1 \left\|\pm\frac{1}{2}\right.\right\|$	

Pour l'ytterbium trivalent, la levée de dégénérescence a lieu en deux doublets Γ_6, Γ_7 et un quartet Γ_8. En symétrie hexagonale, le Ce^{3+} se décompose en trois doublets $|\pm\frac{1}{2}>$, $|\pm\frac{3}{2}>$, $|\pm\frac{5}{2}>$. Le facteur g est anisotrope :

Etat	$g_{//}$	$g_{\perp}$
$\|\pm\frac{1}{2}$	g_J	$3\ g_J$
$\|\pm\frac{3}{2}$	$3\ g_J$	0
$\|\pm\frac{5}{2}$	$5\ g_J$	0

Le tenseur hyperfin a la même anisotropie. Le mélange possible avec la configuration supérieure modifie ces données. Par exemple, les facteurs g du Ce dans $La\ Cl_3$ sont [22] :

$g_{//}$	$g_{\perp}$
4,083	0,17

7.2. Impuretés de Cérium et d'Ytterbium dans les métaux.

Les conditions d'apparition de magnétisme de spin et d'orbite sont réalisées pour les impuretés de terre rare sauf pour le cérium, l'europium, l'Ytterbium qui présentent plusieurs degrés de valence possible [5].

7.2.1. Echange direct - Echange effectif du au mélange k-f

La largeur Δ des niveaux liés virtuels 4f est prise, en général, égale à 0,02 eV. Lorsque le niveau 4f d'énergie E se rapproche de E_F, l'échange effectif du au mélange k-d (Γ_2) domine le terme direct Γ_1 (chapitre 2). L'énergie E_{oc}, où Γ_2 devient égale à Γ_1, est définie dans un modèle de type Anderson par :

$$E_{oc} = - \frac{\Delta}{\Gamma_1\ \pi\ \rho_k(E_F)} \qquad (1)$$

Pour une impureté 4f dans une matrice d'or (Γ_1 = 0,1 eV, $\rho_k\ (E_F)$ = 0,16 eV^{-1} $spin^{-1}$, Δ = 0,02 eV), E_{oc} est égale à - 0,4 ev.

Le mélange k-d est fort pour les éléments de transition où la largeur Δ est de l'ordre d'une fraction de E_o. Le potentiel V_{kd} dépend peu de la matrice, Δ varie surtout avec $\rho_k\ (E_F)$. Les déphasages S_2^F sont importants.

Pour les terres rares, les déphasages δ_3^F sont faibles sauf lorsque le niveau 4f passe juste au niveau de Fermi. Dans les conditions précédentes si E_o est égale à - 0,1 eV, les paramètres de l'impureté sont :

Γ_2	δ_3^F	μ_{sat}
- 0,4 eV	9°	0,9 μ^o_{sat}

L'écart au moment magnétique μ^o_{sat} de l'ion libre n'a jamais été observé, même pour l'alliage Y Ce [15] où le mélange V_{kf} est fort ($T_K \sim 40$ K). Ce caractère est illustré par la figure 8 où le moment effectif de l'Ytterbium dans les alliages binaires $Au_x Ag_{1-x}$ reste constant jusqu'à une concentration x en or de 10% alors que l'échange effectif Γ_2 prédomine depuis longtemps [71].

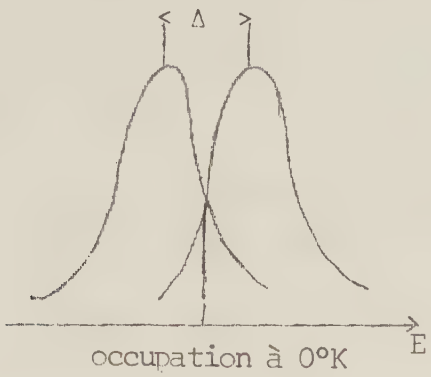
Le couplage résonnant Γ_2 se manifeste dans les expériences de transport. Coqblin et al [72] expliquent les variations de températures supraconductrices $\frac{dT_c}{dc}$ du La Ce avec la pression par la seule relation (1) qui est corrigée des effets de déphasage du potentiel direct. A pression nulle E_o est égal à -2Δ, au maximum $\frac{dT_c}{dc}$ à 15 Kbar $E_o = -\Delta$.

7.2.2. Effet de champ cristallin

Le champ cristallin va définir à basse température l'état fondamental des impuretés de terre rare. Le schéma suivant indique la nature de l'état fondamental, le splitting cristallin, la température de Kondo éventuelle de différents composés.

Composés	Etat de base $\|1\rangle$	Splitting C_{1-2}	Splitting C_{1-3}	Symétrie	T_K Etat fond.
Au Tm	Γ_2	7K	47K	cubique	
Au Yb	Γ_7	79K	83K	cubique	?
Y Ce	$\|\pm\frac{1}{2}\rangle$	120K	240K	hexagonal	40K
La Ce	$\|\pm\frac{1}{2}\rangle$	?	?	hexagonal	0.1K
La Ce	Γ_7	?		cubique	0.1K
Al_2 Ce	Γ_7	90K		cubique	?
Al_3Ce	$\|\pm\frac{1}{2}\rangle$	30K	50K	hexagonal	?

Si on associe la largeur des états de champ cristallin Γ_i à celle des niveaux liés virtuels correspondants Δ, on se demande pourquoi les effets de champ cristallin sont nets même lorsque l résonance k-f est importante. Si par exemple deux niveaux de champ cristallin de splitting C du Ce^{3+} ont une largeur Δ, l'écrantage impose de distribuer entre eux l'excès de charge. Lorsque le splitting C est égal à Δ le reouvrement entre les deux états est de 15%:



Une valeur constante de 0,02 eV pour toutes les terres rares est difficile à concilier avec les splitting C mentionnés. Lorsque le niveau 4f est profond, la largeur Δ est surement inférieure à 10^{-2} eV. Quand il se rapproche du niveau de Fermi, le mélange k-f augmente donc Δ. Ce fait est négligé dans les impuretés de transition car le rapport $\frac{\Delta}{E_o}$ est voisin de un. Il signifie que le mélange k-f est plus important lorsque E est proche de E_F ce que donne une théorie à N corps, du type fluctuation de spin (chapitre 3).

En fait, la largeur Δ des niveaux liés virtuels n'a pas une correspondance simple avec l'état Γ_M résultant qui traduit l'état magnétique de la couche 4f (chapitre 3.6). Dans un modèle ionique, l'état fondamental Γ_1 est seul occupé à 0°K, les états excités du champ cristallin inoccupés. Lorsque la température augmente, la probabilité d'avoir l'électron 4f en Γ_i croît, ce qui se traduit expérimentalement, par exemple, par un élargissement de la largeur de raie R P E de l'impureté résonnée à la fréquence ω_e de la transition magnétique Γ_M.

Le problème n'est pas pas de comparer C vis à vis de Δ, mais par rapport à la position des états excités Γ_i après l'interaction k-f. Dans le schéma d'Anderson, si l'état fondamental Γ_1 est occupé, les niveaux liés virtuels associés à Γ_i sont hors de la mer de Fermi et inversement. Si $\frac{\Delta}{E_o}$ est faible, les effets de déphasages sont négligeables, l'énergie de l'état Γ_1 perturbée est pratiquement celle sans mélange k-f : E_o^1 . Lorsque Γ_i est occupé, cette situation reste vraie si $E_o^1 - E_o^i$ est faible vis à vis de E_o. Dans la limite $\frac{\Delta}{E_o} < 1$, le paramètre à considérer est donc C/E_o. Comme C et Δ sont comparables, l'impureté 4f est bien décrite par un modèle ionique tant que $E_o > \Delta$ (Transformation de Schrieffer Wolff). L'énergie critique $E_o \sim \Delta$ correspond à la transition magnétique-non magnétique des impuretés 4f.

Lorsque E_o est voisin de Δ, un déplacement C initial faible modifie fortement l'énergie de l'état excité E_o^i ; à basse température on a tendance à rester dans l'état fondamental. Ces facteurs d'amplification ont été mis en évidence par Yafet pour le couplage spin orbite.

Pour les impuretés 3d, les effets de champ cristallin sont négligés en première approximation. Ils peuvent jouer cependant un rôle important; une analyse à l'aide d'un modèle ionique garde un certain sens pour les traduire. Les expérience d'interaction hyperfine montrent que ces phénomènes sont sans doute importants. Le faible rapport R de l'alliage Cu Fe est peut être du à une contribution orbitale

La description précédente est cependant compliquée par la présence de phénomènes type Kondo. L'influence d'effet Kondo et de champ cristallin sur les expériences de résistivité a été examinée par Coqblin et Cornut [73] dans un modèle purement ionique qui suppose la largeur Δ du niveau lié virtuel très faible (transformation de Schrieffer-Wolf). Lorsque les états $|n\rangle$ de dégénérescence λ_n sont occupés, la résistivité s'exprime par :

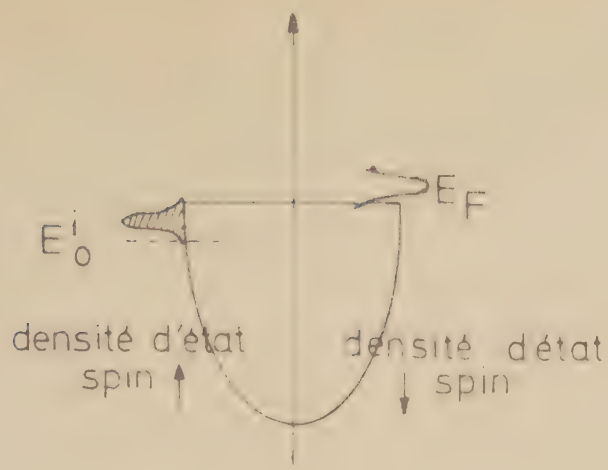
$$\rho = R \left[V^2 + \frac{\lambda_n^2 - 1}{(2J+1)\lambda_n} \Gamma^2 \right] \left[1 + \frac{2\, n(E_F)\lambda_n \Gamma \operatorname{Log} \frac{kT}{D}}{1 + \frac{V^2}{\Gamma^2} \frac{(2j+1)\lambda_n}{\lambda_n^2 - 1}} \right]$$

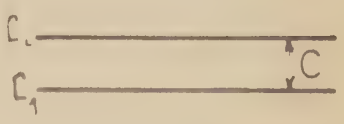
V est le potentiel direct, Γ la constante de couplage résonnant. Le comportement est déterminé par la dégénérescence λ_n dont l'influence dans les processus de diffusion a été remarqué par Schrieffer et Blandin [2] pour les impuretés 3d. Cette description correspond aux alliages Al_3 Ce, Al_2 Ce qui présentent des phénomènes de résonance lorsque la température T est proche de C/k. Maranzana [14] a interprété ces expériences à l'aide d'un simple hamiltonien d'échange direct et montré qu'il existe une divergence lorsque ε_k est voisin de $\pm$ C.

Fulde et al [74] ont montré que le champ cristallin donne des effets identiques, à ceux trouvés dans une théorie Kondo, pour des systèmes purement ioniques sans mélange k-f. Pour deux singulets séparés par une énergie C, le pouvoir thermo-électrique présente un maximum à une température de 0,3 C. Pour trancher le cas spécifique des alliages Al_2 Ce, Al_3 Ce, des expériences à très basses températures sont primordiales. Il ne semble pas exister de systèmes à fort couplage résonnant dont l'état fondamental est $|\pm \frac{3}{2}\rangle, |\pm \frac{5}{2}\rangle$ que seul l'hamiltonien de Coqblin Schrieffe peut expliquer.

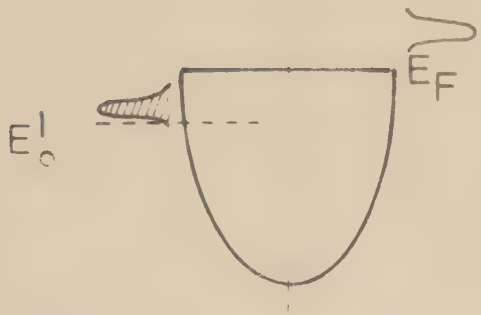
La difficulté de recouvrir les états Γ_i, Γ_{i+1} à basse température justifie la représentation du Cérium par un hamiltonien de Kondo même à la limite où E_o est voisin de Δ. La compréhension du champ cristallin dans ces alliages à fort mélan k-f est fondamentale pour l'interprétation de l'effet Kondo.

INFLUENCE DU COUPLAGE RESONNANT SUR LE CHAMP CRISTALLIN





$C \neq C_0$ si le niveau 4f est proche de E_F



$V_{kf} \neq 0$

Fig : 1

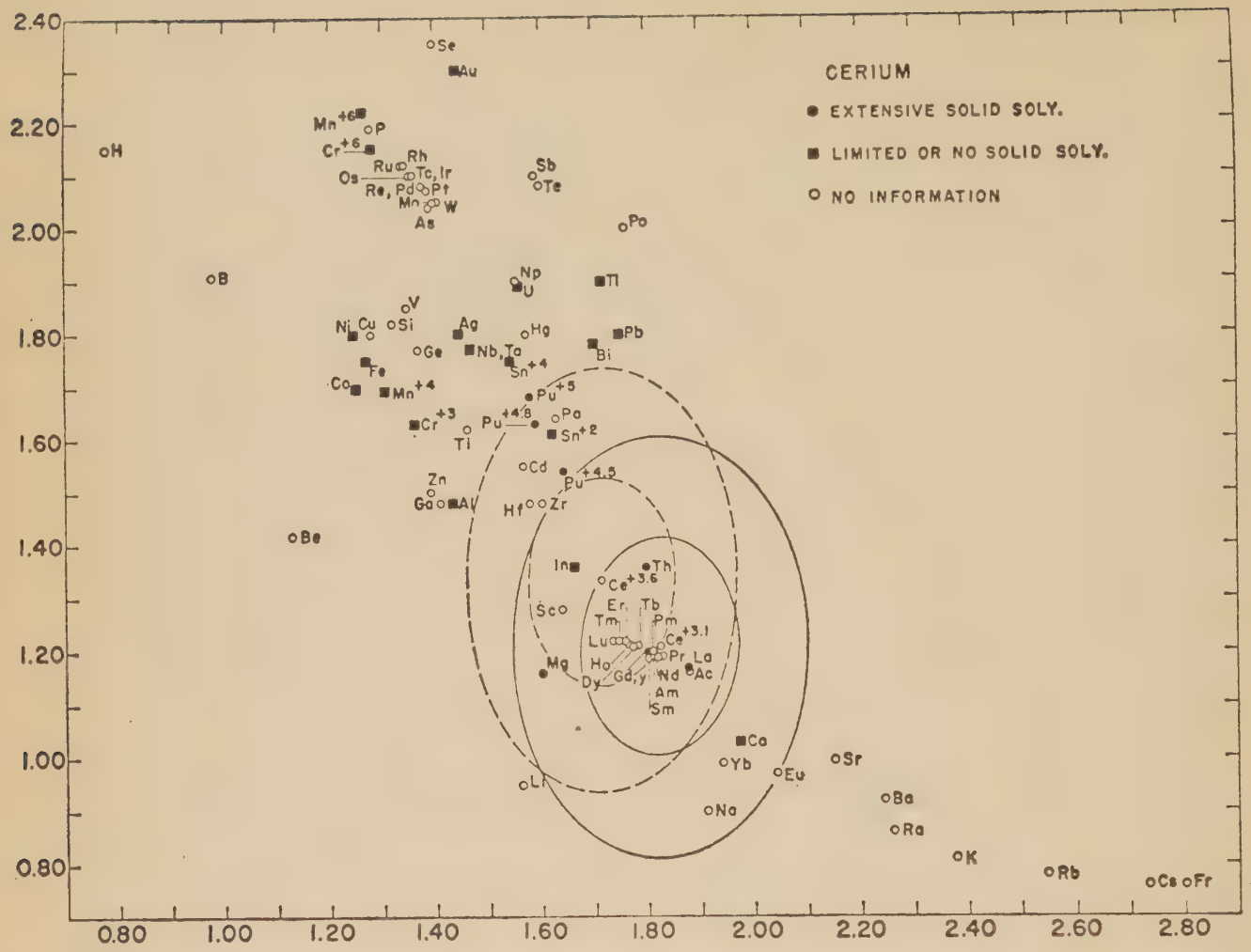


Figure de Darken – Gurry pour le Cerium

Fig : 2

RARE EARTH ALLOYS
Karl A Gschneidner, Jr.

7.3. Le cerium et l'Ytterbium dans un métal noble.

7.3.1. Etude cristallographique[57].

Les études plus plus complètes ont été faites par cristallographie. Elles sont mentionnées ici pour situer les "aberrations"éventuelles qui peuvent exister dans une expérience d'implantation. La variation des paramètres cristallins est observée aux rayons X. Elle permet d'étudier la valence et la solubilité de l'ion dans une matrice donnée.

Chimiquement, la solubilité des terres rares dans l'or et l'argent n'est pas prévue à cause de leur différence d'électronégativité et de facteur de taille $\frac{\Delta R}{R}$ avec la matrice (voir Diagramme de Darken-Gurry pour le cérium, figure (2)). R est le rayon atomique respectif de l'impureté et de la matrice.

Pour l'or, à gauche du gadolinium la solubilité est faible ($\frac{\Delta R}{R} \sim 25\%$); à droite par contre elle est bonne ($\frac{\Delta R}{R} \sim 20\%$). Le cas pathologique est constitué par l'Europium de rayon atomique 2 Å. Dans l'argent, cette variation est respectée avec cependant une solubilité moindre. L'ytterbium est divalent dans l'argent presque trivalent dans l'or (Gschneidner[57]). Cette différence ne s'explique que par l'hybridation des bandes de conduction des deux matrices. Le schéma d'un niveau lié virtuel 4f, qui provient d'un simple mélange k-f, ne suffit plus. La valence du cérium n'est pas définie à cause de la faible solubilité du cérium.

Les composés intermétalliques connus sont représentés sur le tableau suivant. Ils se caractérisent par le fait que l'impureté 4f conserve sa valeur indépendamment de la concentration de la matrice mère.

Elément	Composés	Valence de l'ion	Réf.
Yb dans l'Ag	Yb_2Ag_7, Yb_3Ag_2 , Yb_3Ag_3	divalent	(75)
dans l'Au	$YbAu_2$, $YbAu_3$, $YbAu_4$	trivalent	(76)
Ce dans l'Ag	$CeAg_5$, Ce_2Ag_7, CeAg	?	

7.3.2. Le cérium dans l'or et l'argent.

Résultats expérimentaux acquis.(Figure 3). Seul existent des mesures de transport qui montrent que le niveau 4f est sans doute profond c'est à dire $|E_o| > |E_{oc}|$. Bijvoet confirme la faible solubilité du cérium dans l'argent [59]. La présence de traces de fer rend difficile l'analyse quantitative. La résistivité résiduelle ρ_R traduit la différence de valence entre le cérium de configuration 4f, 5d, $6s^2$ et l'argent. Les déphasages δ_o, δ_2 constituent l'essentiel de ρ_R. Pour les matrices d'argent et de magnésium, ρ_R est égale à :

Alliages	ρ_R $\mu\ \Omega$ - cm%	Réf
Ag Ce	1,3	(59)
Mg Ce	1,53	(58)

La résistivité de désordre de spin ρ_m est faible dans les métaux nobles (0,13 $\mu\ \Omega$ - cm par % pour le Gd^{3+}).

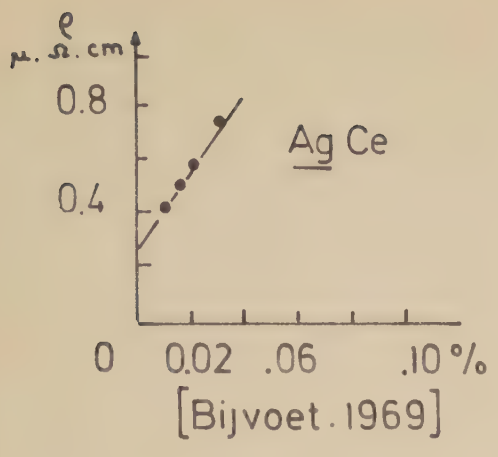
L'influence du niveau 4f est plus marquée théoriquement dans une expérience de pouvoir thermoélectrique S qui mesure la dérivée de la durée de vie τ des électrons de conduction au niveau de Fermi par rapport à l'énergie. Dans l'hypothèse d'une résistivité R décrite par un seul déphasage, le pouvoir thermoélectrique S s'écrit :

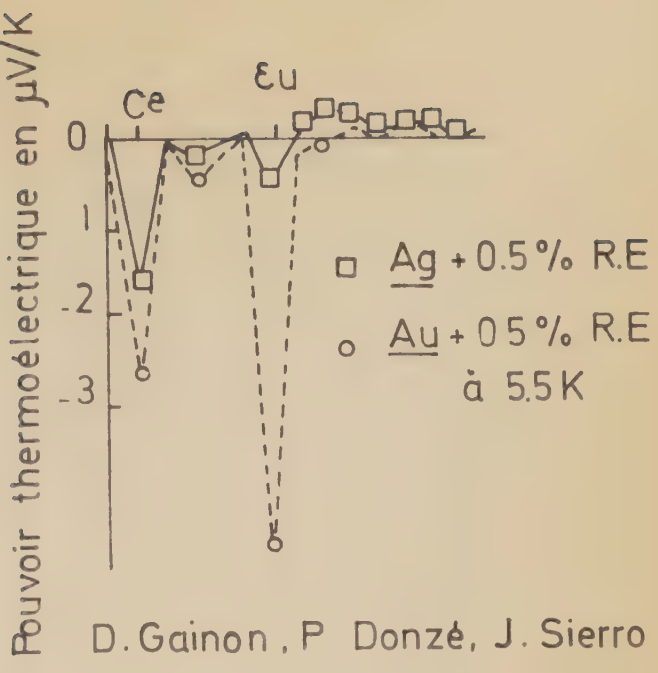
$$S = - \frac{\pi^2 k_B^2 \ T}{3e} \times \frac{2E_o}{E_o^2 + \Delta^2}$$

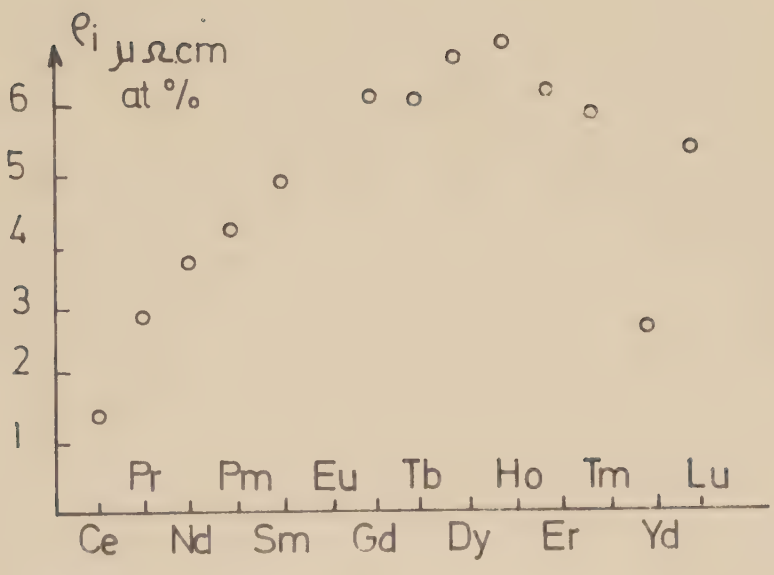
Pour E_o égal à 0,1 eV, Δ à 0,02 eV, S est de l'ordre de - 2 μV/K. Sierro et al ont mesuré le pouvoir thermoélectrique des impuretés de terre rare dans l'or et l'argent (figure 3)[49]. Leur expérience suggère que le niveau 4f est plus profond dans l'argent que dans l'or. Le pouvoir thermoélectrique comprend en fait d'autres termes. Au troisième ordre, en T^3 , la contribution est indépendante de la température et de la concentration. Pour préciser E_o il faut connaitre la variation de S avec la température.

Orientation nucléaire[77]. L'observation du rayonnement de 255 KeV du ^{137m}Ce permet d'étudier l'alignement des noyaux de cérium (appendice I). Les figures (4) (5) représentent l'anisotropie E_{exp} des alliages Au Ce, Ag Ce. Le cérium est magnétique dans ces deux alliages. Le champ hyperfin à saturation s'obtient dans un champ appliqué H $\sim$ 6 Koe :

Alliages	H_n (sat) en Koe
Au Ce	560 ± 40
Ag Ce	540 ± 40







Résistivité à 4.2 K des terres rares dans l'Ag avec 1% d'impureté

[thèse Bijvoet 1969]

Fig : 3

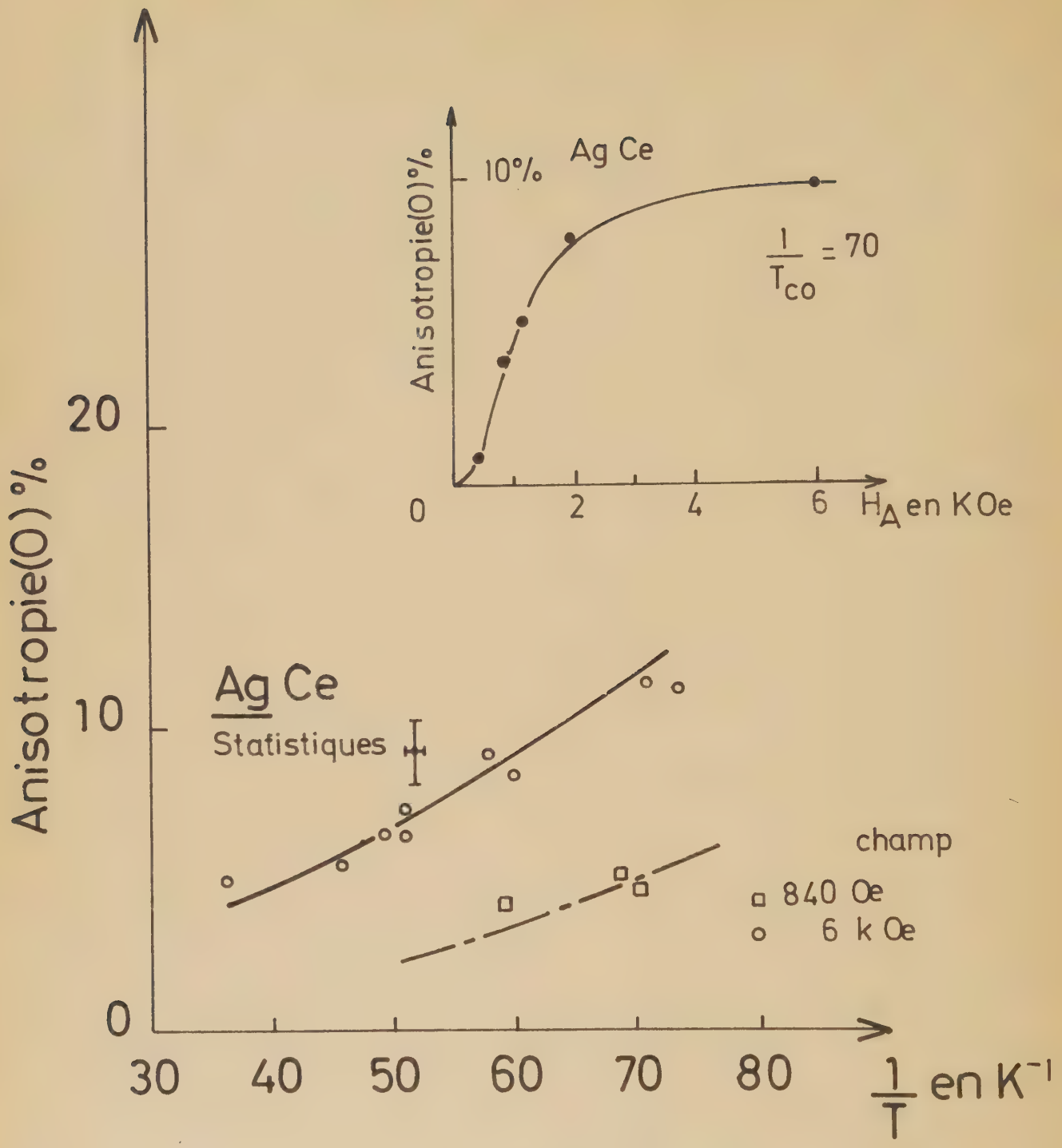

Anisotropie(O)%
20
10
0
Ag Ce
Statistiques
champ
840 Oe
6 k Oe
30
40
50
60
70
80
1/T en K⁻¹
Anisotropie(O)%
10%
Ag Ce
1/Tco = 70
0
2
4
6
HA en KOe

Fig : 5

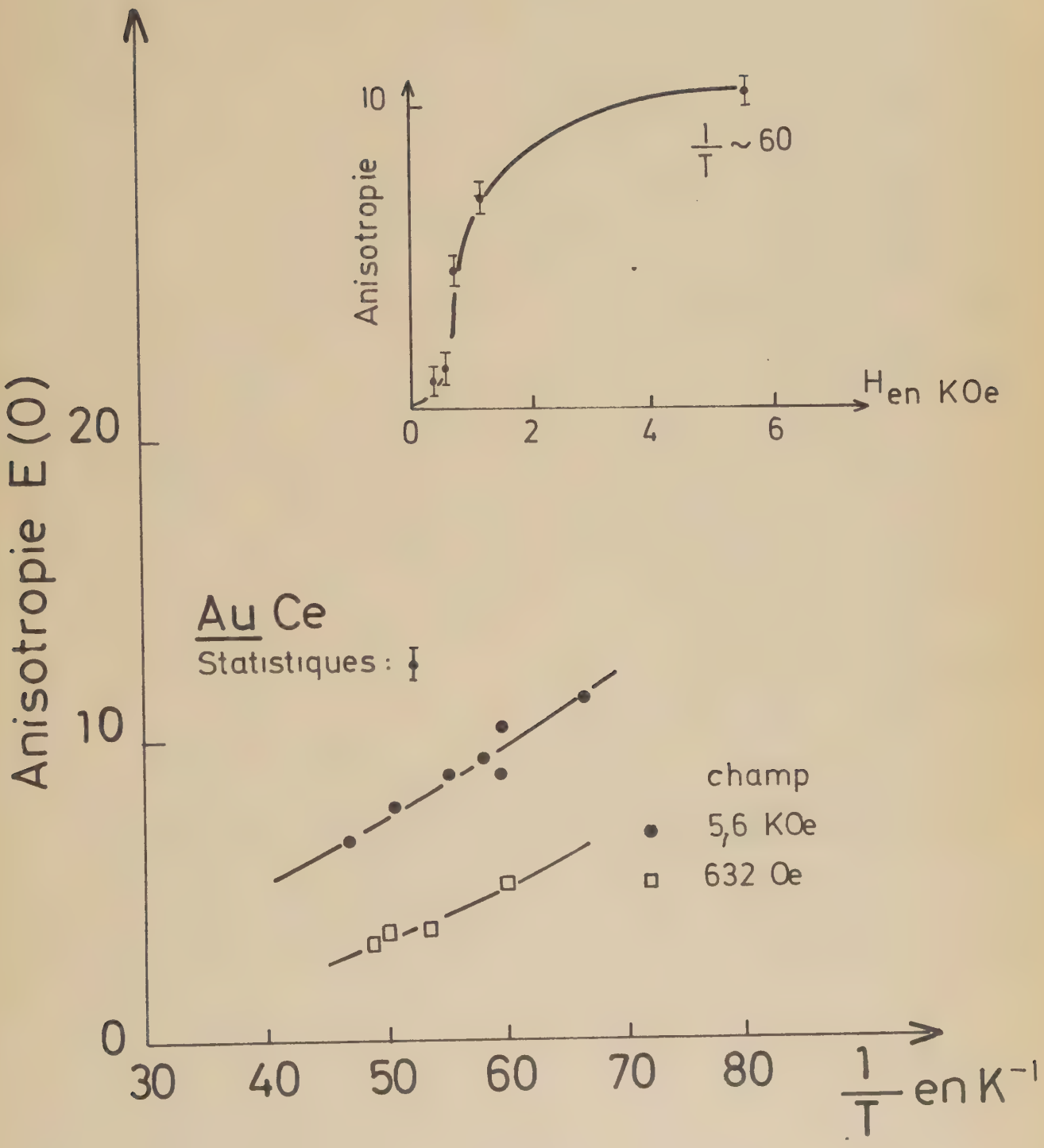

Anisotropie E (O)
20
10
0
30
40
50
60
70
80
1/T en K⁻¹
Au Ce
Statistiques :
champ
5,6 KOe
632 Oe
10
Anisotropie
1/T ~ 60
0
2
4
6
H en KOe

Fig : 4

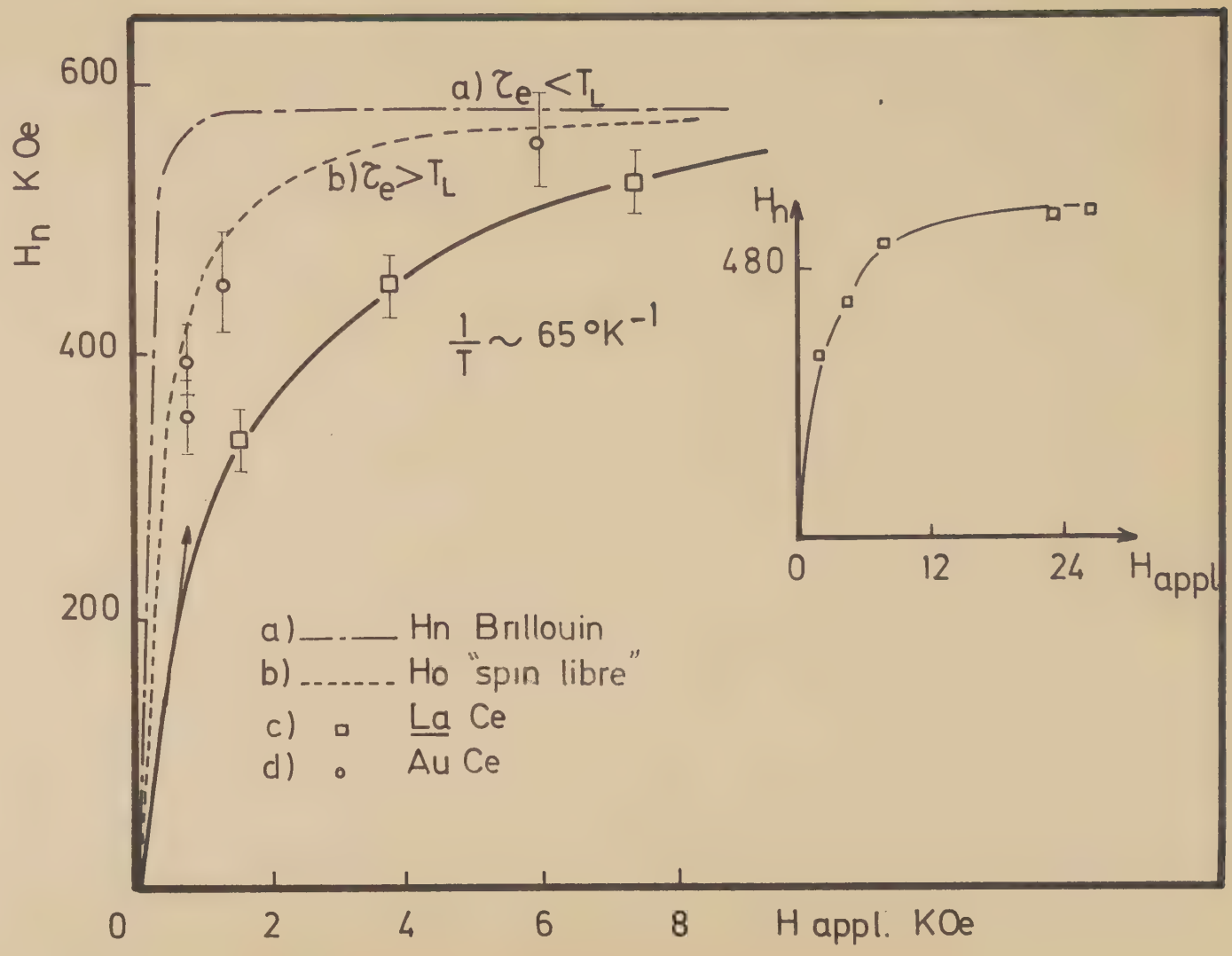

600
400
200
Hn K Oe
a) $\tau_e < T_L$
b) $\tau_e > T_L$
$\frac{1}{T} \sim 65\,°K^{-1}$
a) Hn Brillouin
b) Ho "spin libre"
c) La Ce
d) Au Ce
0
2
4
6
8
H appl. KOe
Hn
480
0
12
24
Happl

Fig: 6

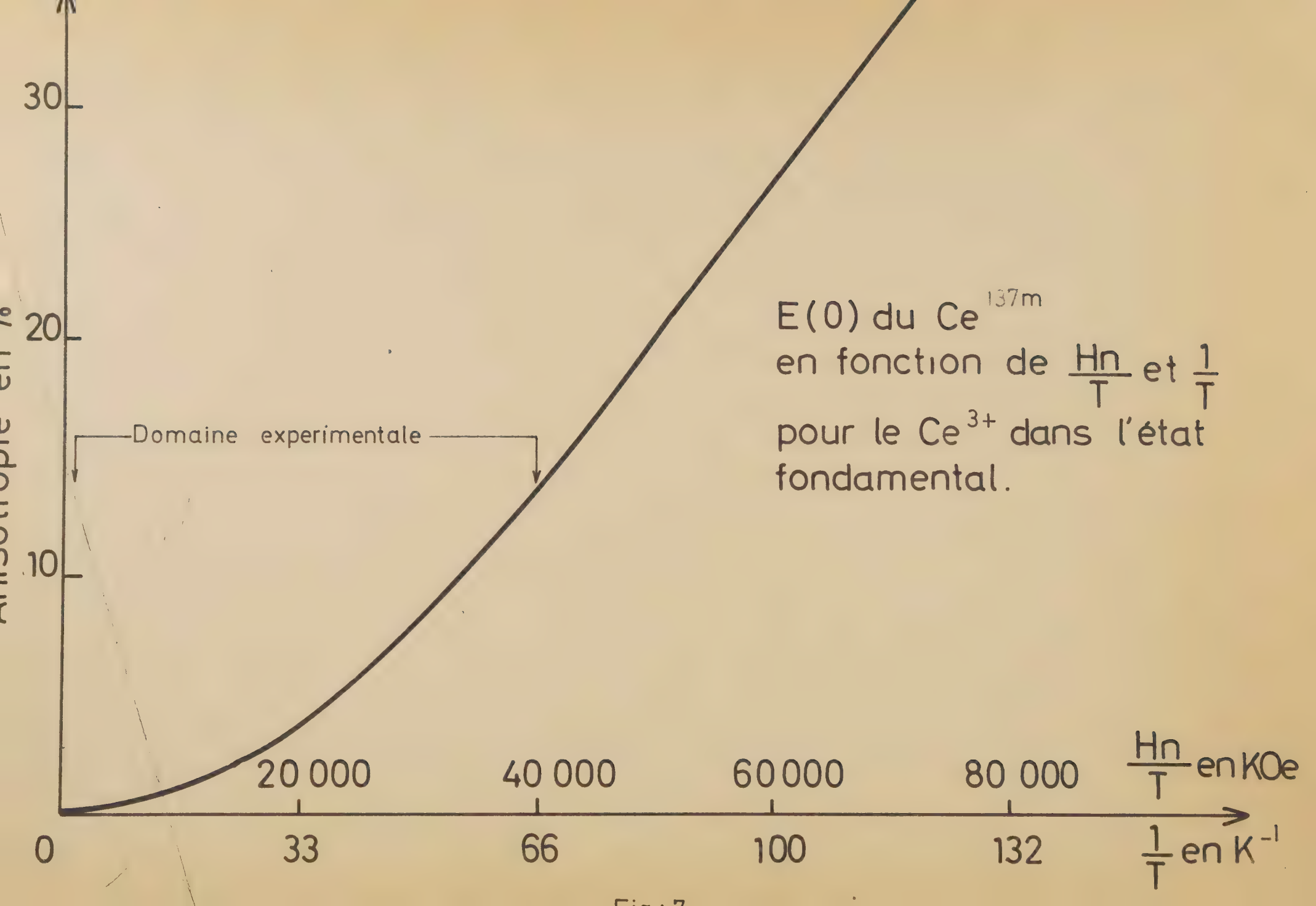

Anisotropie en %
30
20
10
Domaine experimentale
E(0) du Ce^{137m}
en fonction de $\frac{Hn}{T}$ et $\frac{1}{T}$
pour le Ce^{3+} dans l'état
fondamental.
20 000
40 000
60 000
80 000
$\frac{Hn}{T}$ en KOe
0
33
66
100
132
$\frac{1}{T}$ en K^{-1}

Fig 7

L'erreur de 40 Koe tient compte de la dispersion des résultats des différentes implantations. Le champ hyperfin théorique $H_n^{\Gamma_7}$ (sat) du Ce^{3+} dans l'état fondamental Γ_7 est de 630 Koe ($< r^{3+} >_{4f}$ = 4.44 ua [78]). L'état fondamental est le doublet Γ_7.

La description en champ hyperfin est traduite par la figure (6) qui représente la fonction de Brillouin (courbe a), le champ effectif $\overline{H}_o$ pour un moment localisé dans un état Γ_7 (S = 1/2, g = 1,43, A = 0,0053 K). Les points expérimentaux coïncident presque avec la fonction H_o ce qui confirme l'état fondamental Γ_7. L'écart faible au modèle est attribué au fait que l'échantillon implanté n'est pas idéal.

Discussion. Le niveau lié virtuel du cérium est profond. Une température de Kondo, éventuelle, est inférieure à 10 mK car le cérium dans l'or et l'argent correspond au modèle de couplage résonnant faible. Des expériences de résistivité, faites récemment à Genève, confirment l'absence de minimum [79]. Ces alliages sont donc situés dans le même domaine que le Mg Ce [58] : $|E_o| > |E_{oc}|$. Des mesures préliminaires faites à Grenoble indiquent que le moment à saturation du Cérium dans l'argent est de l'ordre de 0,71 μ_B moment magnétique de l'état Γ_7 [80].

L'analyse suppose que le cérium occupe un site, ce qui est justifié par le fait que le champ à saturation trouvé est proche de celui de l'état Γ_7. La démonstration expérimentale consiste à descendre à plus basse température pour obtenir un alignement complet des noyaux de cérium. L'anisotropie n'est alors qu'une fonction des propriétés intrinsèques du noyau de ^{137m}Ce. La figure (7) représente l'anisotropie γ du ^{137m}Ce en fonction des rapports H_n^{sat}/T et $1/T$ (H_n^{sat} = 560 Koe). Elle montre l'utilité de descendre à très basse température (T ∿ 3 mK).

7.3.3. L'Ytterbium dans les alliages $Au_{1-x}\ Ag_x\ Yb$.

Résultats expérimentaux acquis (figure 8).

Lorsque la concentration en or 1-x est voisine de 25%, Bijvoet observe un minimum de résistivité dont la profondeur dépend crucialement des traitements de recuit (figure 8) [81]. Ces expériences ont été complétées par mesure de susceptibilité par Allali et al [71]. La constance du moment effectif, pour 1-x supérieure à 8%, prouve que l'Ytterbium est magnétique à haute température dans ces alliages. La valeur constante de μ_{eff} est conciliable avec une grande valeur de Γ car le rapport $\frac{\Delta}{E_o}$ reste faible. Elle concorde bien avec une valeur Δ de 0,02 eV pour E_o égale à 0,1 eV. La dépendance en température de l'inverse χ^{-1} de la susceptibilité définit une température de Curie Weiss, θ_{cw}, identifié en terme de fluctuation de spin pour θ_{cw} supérieure à 20°K, d'effet Kondo pour θ_{cw} compris entre 20°K et 10°K, enfin en terme champ cristallin (figure 8).

Orientation nucléaire.

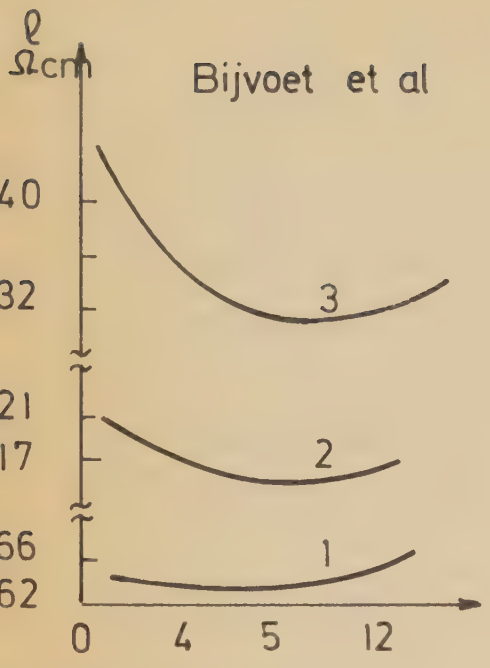
On observe les raies de 283 KeV et 396 KeV de l'Yb (appendice I). Les mesures d'O.N. sur des impuretés d'Ytterbium implantées dans l'or sont en accord avec les expériences de R P E et de susceptibilité[50][60] qui indiquent un état fondamental Γ_7 à basse température (March, Spanjaard(50-60)La preuve formelle est restreinte à l'évaluation du moment nucléaire de ^{175}Yb (μ_n = 0,27 mn[50]).

Le champ hyperfin H_n (sat) de l'état Γ_7 est 1,77 Moe.

Les alliages $\underline{Au}_{1-x}\ \underline{Ag}_x$ Yb n'ont pas montré d'effet d'anisotropie observable dans le domaine 1-x ∿ 30%. Deux échantillons ont été alors implantés simultanément,l'un riche en or, l'autre de concentration voisine de 50%. Pour les alliages riches en or (1-x ∿ 100%, 90%) l'anisotropie de la raie de 283 KeV correspond à celle mesurée à Oxford. Dès quel-xest inférieur à 60% aucune anisotropie n'est détectable. Ces résultats sont décrits sur la figure (9).

Discussion. Lorsque la concentration en argent augmente, l'environnement des ions Ytterbium change. Les résultats d'Allali et al[71] montrent que l'Ytterbium est magnétique à haute température dès qu'il a un atome d'or proche voisin. L'analyse des mesures de susceptibilité néglige totalement cet aspect qui est prépondérant pour l'apparition du magnétisme sur le site de l'impureté. La description des résultats est faite en supposant l'impureté en interaction avec des électrons libres hypothèse qui n'explique pas la différence de valence de l'Ytterbium dans l'or et l'argent. Elle se base sur les mesures de résistivité de Bijvoet qui montrent pourtant que les courbes obtenues dépendent de l'environnement local. Des mesures de résistivité sur ces alliages ont été faites récemment à Genève : l'existence d'un minimum de résistivité s'étend au delà d'une concentration 1-x de 40%[79].

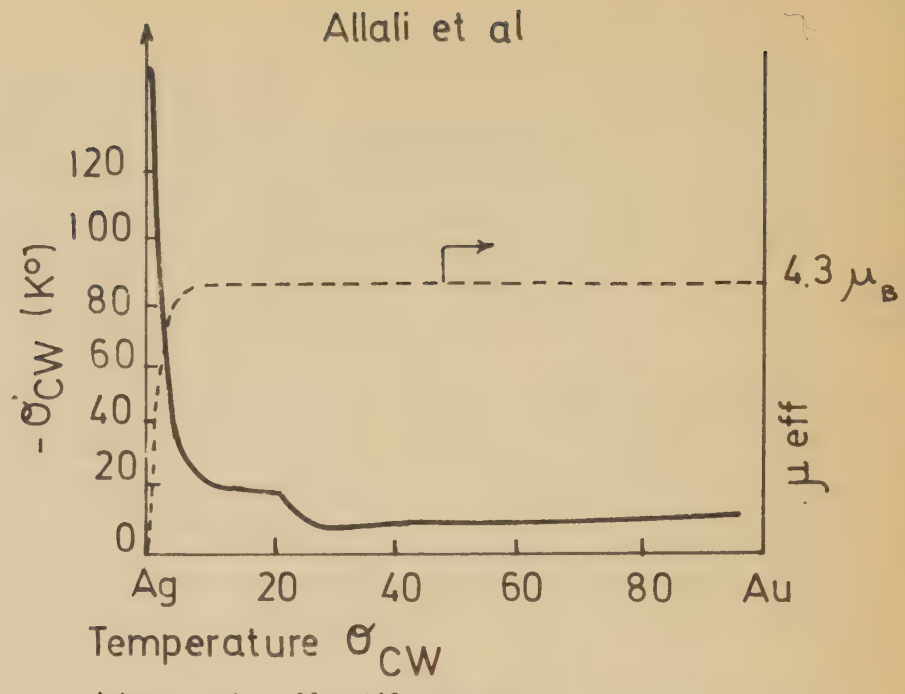
Lorsque la concentration en argent augmente, les ions Ytterbium ne sont plus dans une symétrie purement cubique. Pour x ∿ 10%, la probabilité d'avoir un argent proche voisin est pratiquement de un. La différence de solubilité dans l'or et l'argent constitue un facteur supplémentaire d'assymétrie. Les impuretés d'Ytterbium dans ces alliages désordonnés ont une distribution de champ hyperfin H_n(sat). Tous les noyaux dans un champ hyperfin inférieur à 500 Koe donnent une anisotropie faible,qui est inférieure au % pour la raie la plus sensible de 283 KeV, à la température obtenue T = 15 mK. Il est donc normal que l'anisotropie varie pour une concentration x en argent supérieure à 10%. L'observation d'un effet nul ne peut pas s'interpréter uniquement par ce problème d'environnement.



Matrice $Au_{0.18}Ag_{0.82}$

Au Ag Yb
0.018 0.82 0.07

non recuit
Echantillon 2 recuit 800°C
trempé



Moment effectif μ_{eff}

conclusion Allali et al

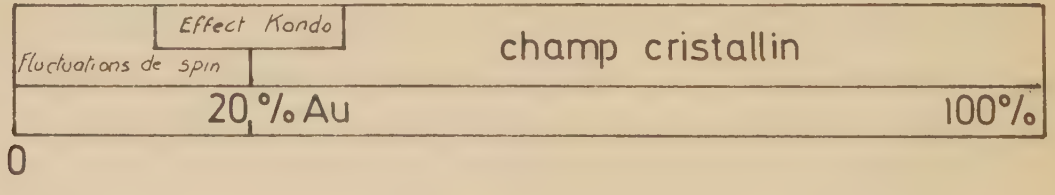
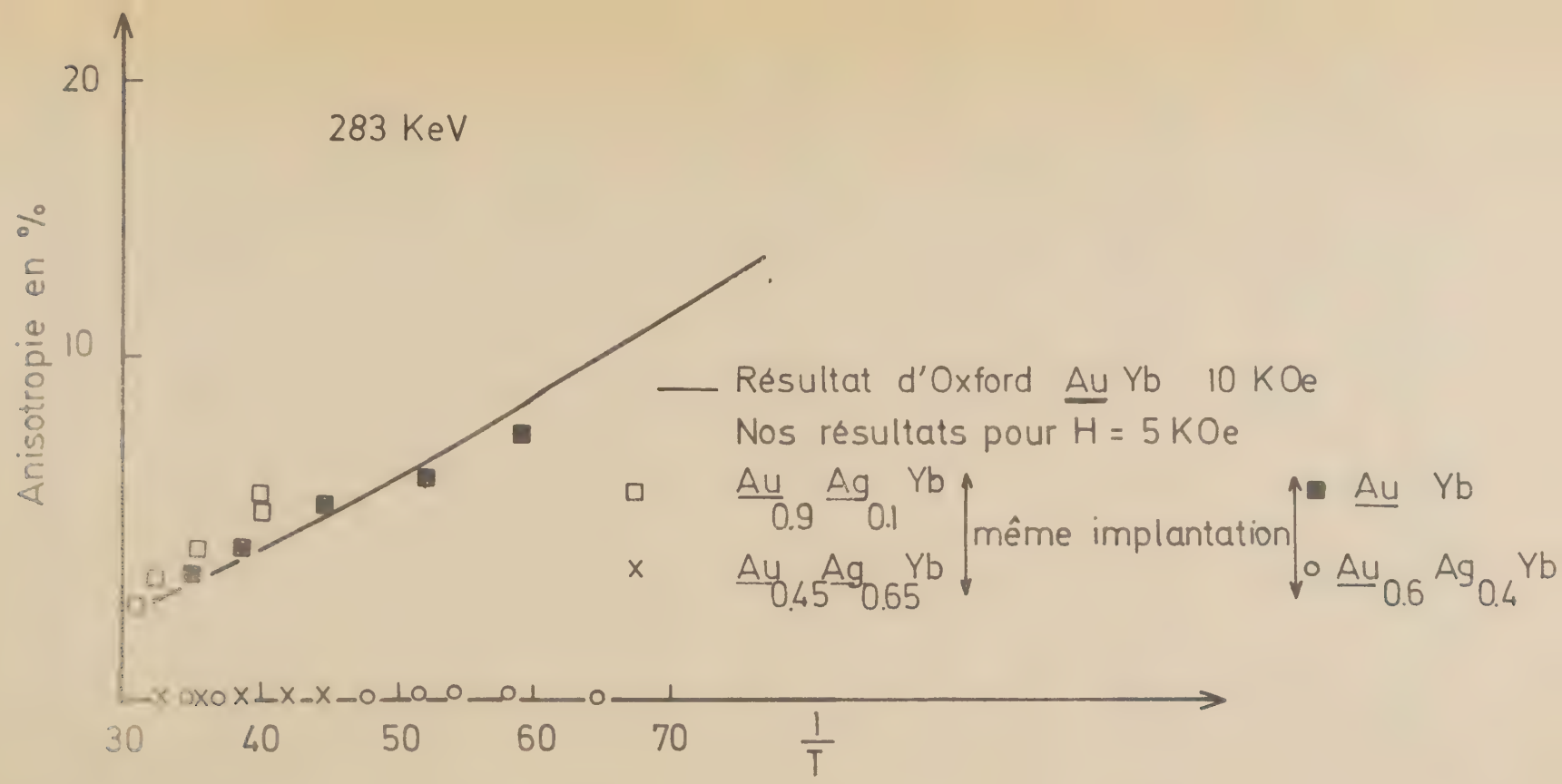


Fig : 8



Concentration utilisée	Effet observé
20 % Au	nul
45 % Au	nul
60 % Au	nul
90 % Au	oui
Au_{pur}	oui

L'alliage Au Yb a déjà un caractère anormal mentionné par Gschneidner [57] et confirmé par les résultats R.P.E. de Tao et al [82]. La constante Γ_{sf} de l'hamiltonien :

$$\mathcal{H} = - 2 \Gamma_{sf} (g_J - 1) \vec{J}. \vec{s}$$

est supérieure à celles mesurées pour d'autres impuretés 4f. La variation linéaire en température de la largeur de raie donne :

Γ_{sf}	Au Gd	Au Er	Ag Er	Ag Dy	Au Yb
couplage	0,1 eV	0,1 eV	0,25 eV	0,15 eV	0,85 eV

Cet écart ne peut pas s'interpréter par un échange direct Γ_1 qui varie peu d'une impureté à l'autre. Tao et al comparent les valeurs du g shift et de la constante hyperfine A à celles trouvées dans les isolants:

	g	A	μ_{eff} susceptibilité
Au Yb	3,34±0,06	575±10	4,3 ± 0,1 μ_B
Yb dans Ca F_2	3,43	549,2	4,54 μ_B

Ils interprètent ces déviations par l'existence d'un fort couplage résonnant ($\Gamma_2 \sim - 1$ eV). L'hamiltonien dans l'état Γ_7 s'écrit :

$$\mathcal{H} = - 2 \Gamma_{sf} \times \frac{(g_J - 1)}{g_J} g_{eff} \vec{S}. \vec{s}$$

$$\mathcal{H} = - 2 \Gamma_{eff} \vec{S}. \vec{s}$$

Γ_{eff} est égal alors à - 0,36 eV : situation analogue à celle du manganèse dans le cuivre. Les expériences sur les alliages implantés n'ont pas une précision suffisante pour confirmer ce couplage résonnant.

Le fait troublant est l'absence de minimum de résistivité qui est le critère usuellement adopté pour définir si lemélange k-f prédomine. Sa présence n'a été observé ni par Bijvoet [81] ni par Murani qui attribue une anomalie "type Kondo" à la présence d'impuretés de fer [83]. Il faut mentionner cependant que la résistivité résiduelle des terres rares dans les métaux nobles n'est expliquée par aucune théorie.

Il faut faire enfin deux remarques sur la technique d'implantation utilisée. Les concentrations locales en impureté sont ici de l'ordre de 300 ppm. Lorsque le mélange k-f augmente, les interactions entre impuretés deviennent importantes. La saturation de l'anisotropie est alors difficile par suite de la distribution aléatoire du champ moléculaire qui oriente localement le moment localisé S. L'aimantation d'un échantillon d'Au Mn à 500 ppm est loin d'être saturée dans un champ appliqué de 5 Koe à 60 mK ($\eta = \frac{\eta_{sat}}{2}$ Thèse Manhes [18]). L'implantation est mal adaptée à l'étude d'un alliage dilué à mélange k-f fort. Les défauts créés peuvent avoir une distribution différente de celle de la matrice pure car ils peuvent être piégés par les atomes d'argent et d'or qui jouent localement le rôle d'impureté. L'implantation à cependant l'avantage de se faire à température ambiante ce qui évite que l'Ytterbium se place préférentiellement près des atomes d'or (situation trouvée avec des alliages préparés par fusion puis trempe).

Le comportement anormal de l'alliage Au Yb, les problèmes d'environnement, l'augmentation du couplage résonnant avec la concentration en argent sont des raisons déjà suffisantes pour ne pas observer d'anisotropie pour $x \gtrsim 40\%$. L'effort est à porter maintenant sur la matrice pure d'or où de nouvelles mesures de résistivité et de susceptibilité sont nécessaires. Les expériences mettent en évidence ici l'inconvénient majeur de l'Orientation Nucléaire qui détermine une grandeur moyenne sans différencier les sites présents.

7.4. Alliage La Ce estimation de la température de Kondo.

Résultats expérimentaux acquis.

Les alliages La Ce ont été étudiés surtout au point de vue propriété supraconductrice [84] : ils correspondent théoriquement à une situation simple. La différence entre les deux éléments réside dans l'électron 4f du cérium. Les propriétés de transport s'interprètent par la simple diffusion des électrons de conduction par le potentiel de l'impureté 4f. La résistivité de désordre de spin est élevée car la densité d'état d du Lanthane, au niveau de Fermi, est forte : 2, 2 eV^{-1} $atome^{-1}$ $spin^{-1}$ ( ).

Sugawara et al ont observé un minimum de résistivité dans l'alliage LaCe[85] L'absence d'un plateau à 0,4 K indique que la température de Kondo de ces systèmes est sans doute inférieure à 1°k. Cette limite est confirmée par les variations de température supraconductrice $\frac{dT_c}{dc}$ qui sont bien décrites par la théorie d'Abrikosov-Gorkov , ce qui implique que le rapport $\frac{T_K}{T_{co}}$ soit inférieur à 1. Les caractéristiques de l'alliage La Ce varient avec la pression ce qui confirme la proximité du niveau 4f par rapport au niveau de Fermi. Coqblin et al évaluent la distance $E_\sigma - E_F$ à - 0,04 eV à pression nulle [72]. Par contre ces résultats semblent contredits par les expériences suivantes :

Edelestein trouve, à haute température, une susceptibilité qui suit une loi de Curie de Weiss : $\theta_{cw} = 27$ K [86]. Grobmann a mis en évidence un pic de pouvoir thermoélectrique vers 20 K qui n'a cependant pas été observé par Sugawara [87][85]. Les résultats expérimentaux sont décrits sur la figure 10.

Orientation nucléaire [88].

Pour préciser ces mesures contradictoires nous avons étudié par orientation nucléaire, l'alliage La Ce dont la préparation est décrite dans le chapitre 5. La matrice comporte après irradiation un mélange des deux phases hexagonales et cubiques. Pour estimer la température de Kondo T_K nous supposons que seule la phase fcc existe. Une difficulté supplémentaire provient de la supraconductivité du Lanthane. Sugawara et al indiquent un champ critique H_{cl} (0°K) de 400 Oe pour la phase hexagonale, de 1600 Oe pour celle cubique [89]. Ces valeurs dépendent beaucoup de la pureté de l'échantillon. Une réduction du flux magnétique est possible pour le champ le plus faible utilisé. 1500 Oe lorsque le polycristal est en phase cubique.

La figure 11 représente l'anisotropie mesurée à différentes températures pour un champ appliqué constant. La saturation est obtenue pour un champ appliqué de 25 Koe ce qui prouve qu'une température de Kondo T_K de 27 K est à écarter à basse température. La constante hyperfine A déduite est :

$$A = 0{,}0053 \text{ K}$$

$$H_n(\text{sat}) = 580 \pm 30 \text{ Koe}$$

La représentation en champ hyperfin (figure 6) montre que les résultats expérimentaux dévient par rapport à la fonction H_o du couplage résonnant faible. La différence avec l'alliage Au Ce est nette. Dans l'hypothèse d'un état fondamental Γ_7 , la température de Kondo T_K est égale à :

$$T_K = 100 \text{ mK} \qquad \theta = T_K$$

Discussion

Par mesure d'aimantation, Edelstein trouve que le moment effectif du Cérium à haute température est celui de l'ion libre : égal à 2,56 μ_B. Il néglige ensuite dans son étude complètement les effets de champ cristallin [86]. La détermination du champ hyperfin à saturation est en contradiction avec un moment à saturation du cérium de 2,14 μ_B qui correspond à un champ hyperfin de 2 Moe. Bien que la coexistence des deux phases f c c et h c p ne permette pas de préciser l'état fondamental, la valeur de 580 Koe est cohérente avec un état fondamental Γ_7 du cérium en phase cubique. Ceci semble confirmé par les expériences de magnétorésistance de Wollan et al [90].

L'alliage Y Ce, système assez analogue, a été étudié par Sugawara et al avec des échantillons monocristallins [15]. Les résultats de susceptibilité indiquent à haute température une constante de Curie Weiss $\theta \sim 42$ K. Au-dessous de 100 K, l'éta fondamental est $|\pm \frac{1}{2}>$. Les facteurs g et les températures de Curie Weiss sont :

Direction	$g_{//}$	$\theta_{\perp}$
// à C	0,85	4 K
$\perp$ à C	2,40	27 K

La différence en $\theta_{//}$ et $\theta_{\perp}$ est liée à la symétrie de l'état de base. Ce caractère anisotrope n'existe pas dans une mesure de résistivité où le T_K déduit est 40 K. Une telle expérience représente une certaine moyenne, sont aspect isotrope surprend pourtant.

La situation est différente pour l'alliage La Ce où les mesures de susceptibilité à haute température ne convergent pas vers les résultats d'orientation nucléaire et de résistivité à basse température. Une des difficultés d'interprétation provient du fait qu'il n'existe pas de détermination expérimentale du splitting cristallin. L'écart avec le résultat d'Edelstein est, peut être, du à un splitting cristallin faible; à haute température (T > 100 K), le couplage Γ_2 est fort, puis l'état fondamental est stabilisé,le couplage Γ_2 devient plus faible, car le niveau 4f occupé est alors profond. La température de Kondo n'est sans doute pas une constante en présence de champ cristallin. Le rapport kT_k/C doit différencier les cas possibles. Au troisième ordre en Γ, la résistivité varie nettement lorsque les différents états de champ cristallin sont occupés (Coqblin-Cornut). L'une des questions posées est de savoir ce qu'il arrive si $g_\perp = 0$, $g_{//} \neq 0$ dans un modèle d'échange, $\Gamma_\perp$ est nul, $\Gamma_{//}$ seul est différent de zéro [91]. La compréhension du champ cristallin dans ces alliages est fondamentale pour l'interprétation de l'effet Kondo.

Résultats La Ce

Expériences	T_K en °K	Remarque	Références
* Susceptibilité	27 K	Loi de Curie Weiss extrapolée à haute température (T > 50 K)	Edelstein et al (86)
* Résistivité	< 1 K	$\frac{d R}{d \text{ Log } T}$ en μΩ-cm at% 9.10^{-2} fcc, 7.10^{-2} hcp	Sugawara et al (85)
* Pouvoir thermo-électrique S	< 1 K	S positif sans maximum jusqu'à 0,4 K	Sugawara et al (85)
*		Maximum de pouvoir thermoélectrique à 20 K Pic négatif S_{max} = - 1.5μγ/K	Grobman (87)
* Propriété supra-conductrice	150 m K hcp 200 m K fcc	Application de la théorie de Müller-Hartmann	Gey et al (92)
	600 m K	Application de la théorie de Müller-Hartmann	Maple et al (93)
* Magnétorésistance	160 m K	Comportement assez similaire à celui du Cu Mn (Monod, Thèse Orsay)	Wollan et al (94)

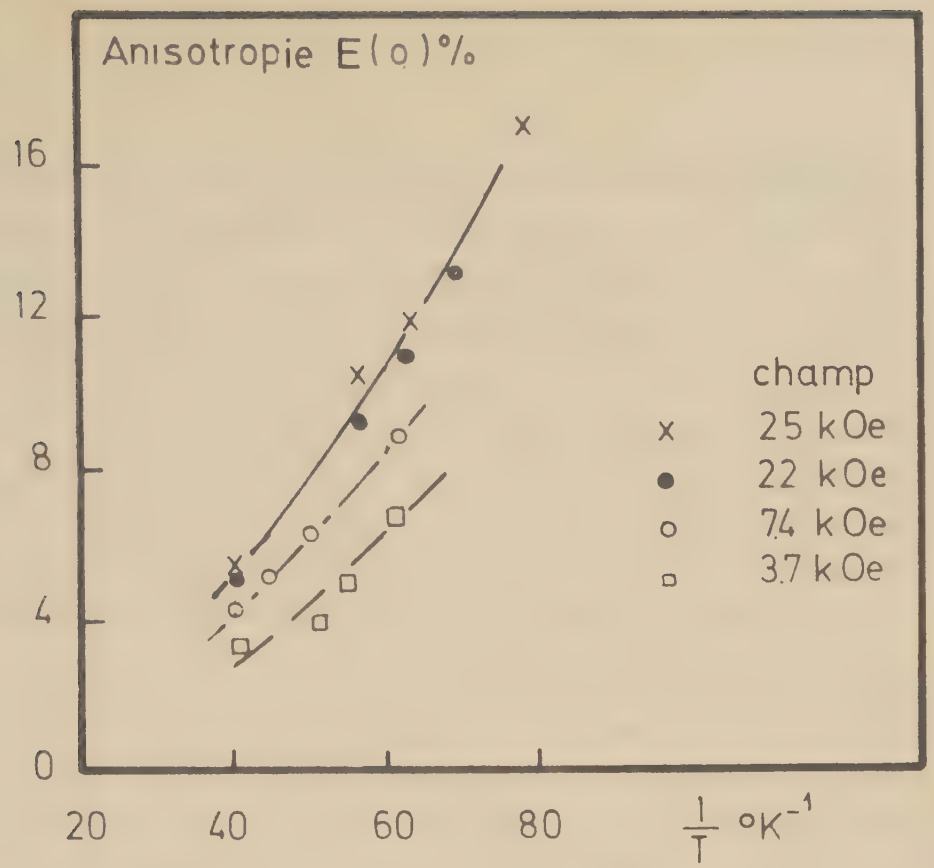
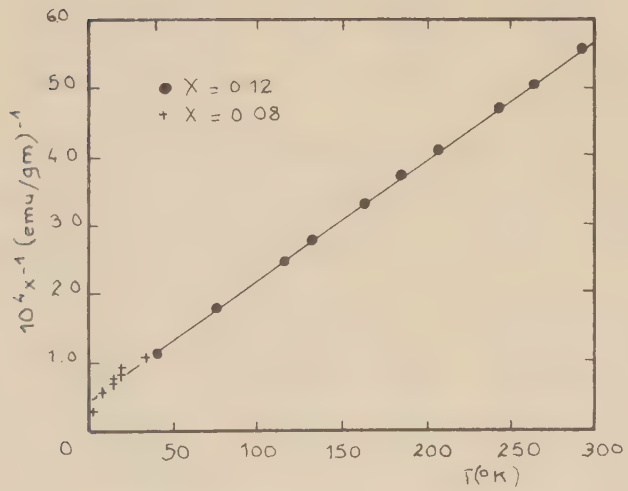


Fig · 11



Résultat d'Edelstein

$La_{1-x}Ce_x$: $T_K \approx 27$ K

CONCLUSION

Pour les alliages Cu Mn, Ag Mn, l'impureté de manganèse ne correspond pas en champ faible, à une situation "ionique" décrite par l'hamiltonien de l'ion libre $\mathcal{H}_{io}$. Ce schéma devient, par contre, valable en champ fort ($g\mu_B H > kT_K$). Ces expériences donnent un exemple des paramètres obtenus par orientation nucléaire : le champ hyperfin à saturation , le rapport R, la mesure de T_K si $T << T_K$ ou celle de S et g si $T >> T_K$. Les températures de Kondo déterminées par O.N. sont en bon accord avec celles mesurées par susceptibilité. Le rapport R de l'Ag Mn est mal défini car la détermination du moment à saturation est contradictoire avec l'O.N. Il est alors difficile d'extraire des informations sur sa variation en fonction de l force du couplage et de l'hybridation de la bande de conduction.

L'intérêt est de comparer différentes méthodes expérimentales pour mieux cerner la validité des modèles théoriques. Pour interpréter les écarts vis à vis des expériences d'aimantation au voisinage de la température de Kondo, il serait intéressant d'avoir une évaluation théorique des déviations au modèle de couplage résonnant faible; l'orientation nucléaire peut permettre alors de déterminer la fonc tion de corrélation $\langle \vec{S}\, \vec{s}(r) \rangle$. Un exemple fructueux de ces études parallèles est celui du Pt Co. Par contre les écarts observés dans la détermination du champ hyperfin à saturation par O.N. et par chaleur spécifique nucléaire sont d'abord à vérifier et interprétables ensuite. Il est primordial d'opérer sur les mêmes échantillons pour éviter tout litige car la notion "d'impureté isolée" est presque une abstraction, pour l'expérimentateur qui opère à très basse température.

Les expériences sur les impuretés de terre rare ont été faites dans un domaine où les résultats acquis sont peu nombreux et où la métallurgie est délicate. L'O.N., qui est pratiquement la seule méthode hyperfine d'étude des noyaux de cérium permet de déterminer l'état fondamental du cérium dans l'or et l'argent et de montrer que, dans ces matrices, son caractère est ionique. ($\Gamma > 0$). Il est difficile de traduire les effets de champ cristallin dans un schéma de niveau lié virtuel car ils sont usuellement définis dans un modèle ionique où l'occupation des états Γ_i est un ou zéro. Les mesures préliminaires d'O.N. mettent en évidence la "compétition" du champ cristallin et du couplage résonnant pour définir la nature de l'état fondamental du cérium dans le lanthane.

Pour l'alliage $\underline{Au}_{1-x}\ \underline{Ag}_{x}$ Yb, il est trivial de remarquer que l'effet Mössbauer constitue une méthode d'approche mieux adaptée à ce type d'étude où les problèmes d'environnement locaux sont importants. La zone, où le couplage résonnant prédomine, s'étend audelà de la région 1 - x > 40%. Des expériences d'O.N., à très basses températures, sur l'alliage Au Yb diffusé doivent préciser le comportement anormal de ce système.

Pour confirmer les expériences sur les alliages implantés de cérium, un test facile consiste à implanter l'impureté de cérium dans une matrice à symétrie hexagonale et à observer les éléments du tenseur hyperfin, pour vérifier son anisotropie, par la simple rotation d'un échantillon monocristallin. Une suite logique de l'étude du La Ce est de réaliser ces expériences sous pression car l'orientation nucléaire est particulièrement sensible aux variations de T_K dans le domaine $100mK<T_K<$

La méthode est aussi applicable aux composés $\underline{Al}_2$ Ce, Al_3 Ce et aux alliages du type $\underline{Al}_2$ La Ce.

L'aspect dynamique est masqué dans une mesure statique. Les autres techniques hyperfines radioactives sont un moyen unique d'observation sur le site de l'impureté, pour $T > T_K$, là où la R.M.N. est inobservable. La tentative de détecter la résonance nucléaire des noyaux d'impureté par la destruction résonnante de l'anisotropie γ a été jusqu'à présent un échec à cause de temps de relaxation nucléaire T_1, T_2 encore courts à 10 mK. L'effet Mössbauer doit constituer une méthode très positive à basse température car les durées de vie des différents états $|S, S_Z>$ deviennent très différent

REFERENCES

1) J. FRIEDEL, Nuovo Cimento (Suppl. 2) 7, 287 (1958).
2) A. BLANDIN, J. Appl. Phys. 38, 1285 (1968).
3) P.W. ANDERSON, Phys. Rev. 124, 41 (1961).
4) E. DANIEL, J. FRIEDEL, L T 9, 933 (1964).
5) B. COQBLIN, Thèse Orsay (1966).
   B. COQBLIN, A. BLANDIN, Advan. Phys. 17, 281 (1968).
6) Y. YAFET, J. Appl. Phys. 39, 853 (1967).
7) Y. YAFET, Phys. Lett. 26A, 481 (1968).
8) J. KONDO, Prog. Theoret. Phys. 32, 37 (1964).
9) J. R. SCHRIEFFER, P.A. WOLFF, Phys. Rev. 149, 491 (1966).
10) J. KONDO, Solid State Physics, (Academic Press, New York 1969) Vol. XXIII
11) B. COQBLIN, J.R. SCHRIEFFER, Phys. Rev. 185, 847 (1969).
12) A. BLANDIN, Editions du CNRS, Les éléments de terre rare, p. 505- Grenoble(1969)
13) B. COQBLIN, Colloque CNRS 188 (Les propriétés physiques des solides sous pression Grenoble, Sept. 1969) p. 179.
14) F.E. MANRANZANA, Phys. Rev. Letters 4, 239 (1970).
15) S. YOSHIDA, T. SUGAWARA, Phys. Lett. 30A, 422 (1969).
   T. SUGAWARA, S. YOSHIDA, J. Low Temp. Phys. 4, 657 (1971).
16) J.L. THOLENCE, R. TOURNIER, Phys. Rev. Lett. 25, 13 (1970).
17) B. CAROLI, J. Phys. Chem. Solids, 28, 1427 (1967).
18) B. MANHES, Thèse Grenoble 1971.
19) R.B. FRANKEL, W.A. BLUM, B.B. SCHWARTZ, D.A. KIM, Phys. Rev. Lett. 18, 1051(1967)
20) HEEGER, Solid State Physics Academic Press, New York (1969) Vol. XXIII.
21) V. JACCARINO,Proc Varenna Summer School XXXVII Academic Press (1967)
22) A. ABRAGAM, B. BLEANEY, Electron paramagnetic resonance of transitions ions Clarendon Press Oxford (1970).
23) L.L. HIRST, Z. Physik 245, 378 (1971).
24) L. DWORIN, A. NARATH, Phys. Rev. Lett. 18, 1287 (1970).
25) A. NARATH, Conference Tihany (1971).
26) C. KOENIG, Conference Tihany (1971).
27) D.A. SHIRLEY, Annual Rev. of Nuclear Science 16, 89 (1966).
   N. STONE, Hyperfine Interactions Edited by Freeman-Frankel Academic Press (1967).
28) M. FERENTZ, N. ROSENZWEIG, Argonne Nat. Lab. Report n° 5324.
29) R.J. BLIN STOYLE, et M.A. GRACE, Handbuch der Phys. 42, 555 (Springer-Berlin).

30) I. LAGENDIJK, L. NIESEN , W.J. HUISKAMP, Phys. Letters 30A, 326 (1969).

31) I.R. WILLIAMS, I.A. CAMPBELL, J. SANCTUARY, G V H WILSON, Solid State Communication 8, 125 (1970).

32) I.R. WILLIAMS, Thèse Oxford - Clarendon (1968).
I.A. CAMPBELL, J.P. COMPTON, I.R. WILLIAMS, et G V H WILSON, Phys. Rev. Letters 19, 1319 (1967).

33) J. GALLOP, Thèse Oxford - Clarendon (1969).

34) J. FLOUQUET, Phys. Rev. Letters 25, 288 (1970)

35) P. LEDERER, D. MILLS, Solid State Comm, 5 131 (1967).

36) R. TOURNIER,A. BLANDIN, Phys. Rev. Letters, 24, 397 (1970).

37) J.W. LORAM, Conference Florence 1971.
J. SOULETIE, à paraitre.
H. NAGASAWA

38) B.TISSIER,R. TOURNIER, Conference Tihany 1971.

39) J. GRANGLE, Phil. Mag. 5, 335 (1960).

40) D. THOULOUZE, Thèse Grenoble 1(967).

41) A.C. ANDERSON, W. REESE, J.C.WHEATLEY, Rev. Sci. Inst. 34, 1386 (1963).

42) I.A. CAMPBELL, Thèse Oxford Clarendon.

43) W.D. BREWER, Thèse Berkeley - Lawrence Laboratory.

44) F.J. SHORE, V.L. SAILOR, H. MARSHAK et C.A. REYNOLDS, Rev. Sci.Instr.31, 970(1960).

45) A.M. PORTIS, R.H. LINDQUIST, Rado Suhl IIA, 357 (1965).

46) I.A. WILLIAMS Communication privée.

47) J. COMPTON, Thèse Oxford Calrendon.

48) J.L. YATES, Alpha, beta and gamma ray spectroscopy, Vol. 2 Siegbahn North Holl Publ. Comp. Amsterdam (1965).

49) D. GAINON, P. DONZE, J. SIERRO Solid State Comm. 5, 151 (1970).

50) H. BERNAS, Thèse Orsay (1971).
D. SPANJAARD, Thèse Orsay (1971).

51) D. DAUTREPPE, Hyperfine Interactions and excited Nuclei Gordon and Breach (1971).

52) A. HERPIN, Monographie de chimie Physique, Action des rayonnements de grande énergie (1956 - Gautier Villas).

53) G.H. KINCHIN, R.S. PEASE, Repts. Progr. in Phys. 18, 1 (1955).

54) H. BERNAS, M.O. RUAULT, B. JOUFFREY, Phys. Rev. Letters, 27, 859 (1971).

55) J. CHRISTIANSEN, J.P. HINDENNACH, N. MORFELD, E. RECKNAGEL, D. RIEGEL, G. WEYER, Nucl. Phys. A99, 345 (1968).

56) H. DE WAARD, P.SHURER, J. INIA, L. NIESEN, Y.K.A. GANVAL, Hyperfine Interaction and excited nuclei Gordon and Breach (1971).

57) P.E. RIDER, K.A. GSCHNEIDNER,J.R. and O.D. MACMASTERS, Trans. AIME 233,1488 (1965)

58) F.T. HEDGCOCK, B. PETRIE, Can. Journ. of Phys. 48, 1283 (1970).

59) J. BIJVOET, Thèse Amsterdam 1969.

60) D. MARSH, Thèse Oxford 1971.

61) W.P. PRATT, R.I. SHERMER, W.A. STEYERT, J. Low Temp. Phys. 1, 469 (1969).

62) J.A. CAMERON, I.A.CAMPBELL, J.P. COMPTON,R.A.G. LINES, G.V.H.WILSON, Phys. Letters, 20, 569 (1966).

63) J. FLOUQUET, Journ. Phys. F Metal Phys. 1, 87 (1971).

64) F.J. DUCHATENIER, A.R. MIEDEMA, Physica 32, 403 (1966).

65) C.M. HURD, J. Phys. Chem. Solids 30, 539 (1969).

66) J.A. HEEGER, Mc ELROY, Phys. Rev. Letters 20,1481 (1968).

67) B. GIOVANNINI, R. PAULSON, J.R. SCHRIEFFER, Phys. Lett. 23, 517 (1966).

68) E.C. HIRSCHKOFF, O.G. SYMKO, J.C. WHEATLEY, J. Low Temp. Phys.Vol.5, 2 (1971).

69) P. MONOD, Thèse Paris (1968).

70) S. SCHULTZ, M.R. SHANABARGER, P.M. PLATZMANN, Phys. Rev. Letters, 19, 749 (1967)

71) V. ALLALI, D. DONZE, A. TREYVAUD, Solid State Comm. 7, 1241 (1969).

72) B. COQBLIN, G. TOULOUSE, Maple Magnétism 4, 333 (1971).

73) B. CORNUT, B. COQBLIN, Conference Digest n°3, Institut of Physics, Durham 1971 et à paraître.

74) I. PERCHEL , P.FULDE, Z. Physik 238, 99 (1970).

75) O.D. McMASTERS, K.A. GSCHNEIDNER,J.R. VENTEICHER, Acta Cryst. B 26, 1224 (1970).

76) O.D. Mc MASTERS, G. BRUZZENE, A. PALENZONCE, K.A. GSCHNEIDER, to be published J. Less Common Metals.

77) J. FLOUQUET, D. MARSH, Phys. Lett. 32 A, 501 (1970).

78) J. BLOK, D.A. SHIRLEY, N.J. STONE, Phys. Rev. 143, 78 (1966).

79) J. SIERRO, Conférence St-Nizier 1971.

80) B. CORNUT, Communication privée.

81) J. BOES, A.J. VAN DAM, J. BIJVOET, Phys. Lett. 28A, 101 (1968).

82) L.J. TAO, D. DAVIDOV, R. ORBACH, E.P. CHOCK, Phys. Rev. B 4 5 (1971).

83) A.P. MURANI, J. Phys. C. Metal Phys. Suppl.2S 153 (1970).

84) B. COQBLIN, J. Physique, Suppl. 32, 599 (1971).

85) T. SUGAWARA, H. EGUCHI, J.P.S.J. 21, 725 (1966).
T. SUGAWARA, H. EGUCHI, J.P.S.J. 26, 1322 (1969).

86) A.S. EDELSTEIN, L.R. WINDMILLER, J.B. KETTERSON,G.W. GRABTREE, S.P. BOWEN, Phys. Rev. Letters 26, 516 (1971).

87) W.D. GROBMAN , J. Appl. Phys. 42, 1456 (1971).

88) J. FLOUQUET, Phys. Rev. Letters , 27, 515 (1971).

89) T. SUGAWARA, H. EGUCHI, J P S J 23, 965 (1967).
T. MAMIYA, T. FUKUROI, S. TANUMA, J.P.S.J., 20, 1559 (1965).

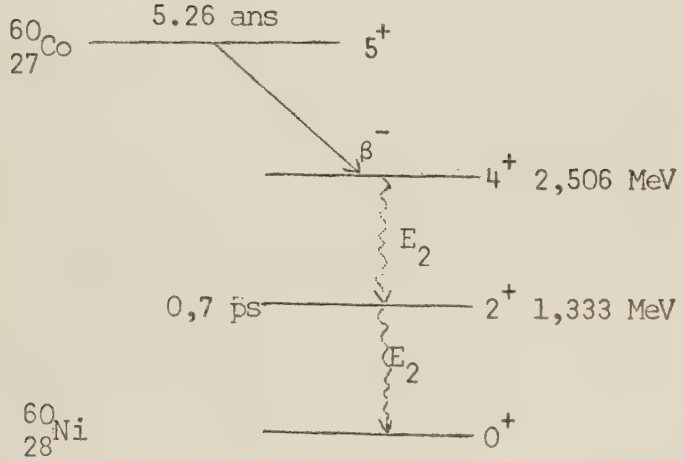
90) J. WOLLAN, D.K. FINNEMORE, 43, 601 (1970).

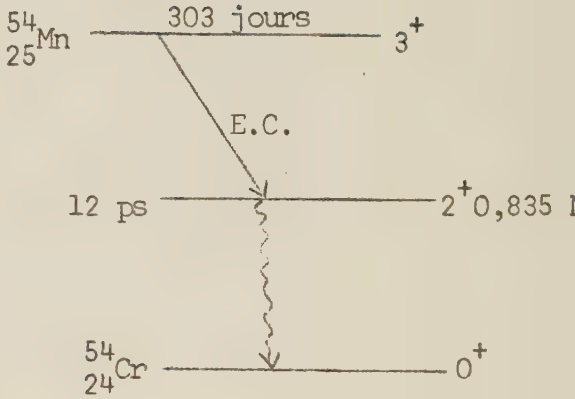
92) W. GEY, E. UMLAUF, Z. Physik 242, 241 (1971).

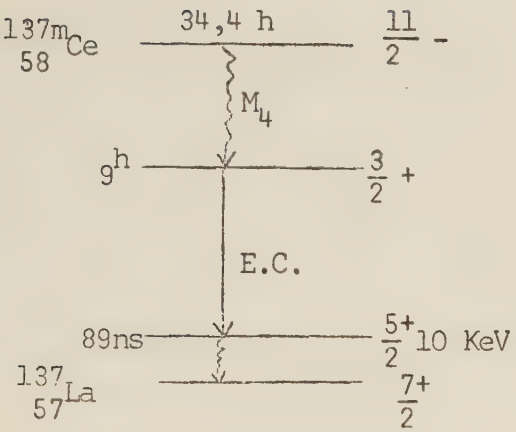
93) K.S. KIM, M.B. MAPLE, Phys. Rev. B2, 4696 (1970).

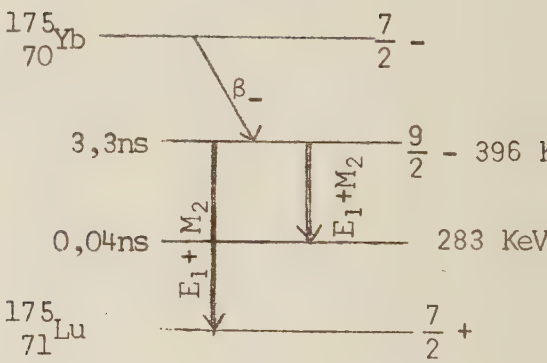
APPENDICE 1

SCHEMA DE DESINTEGRATION

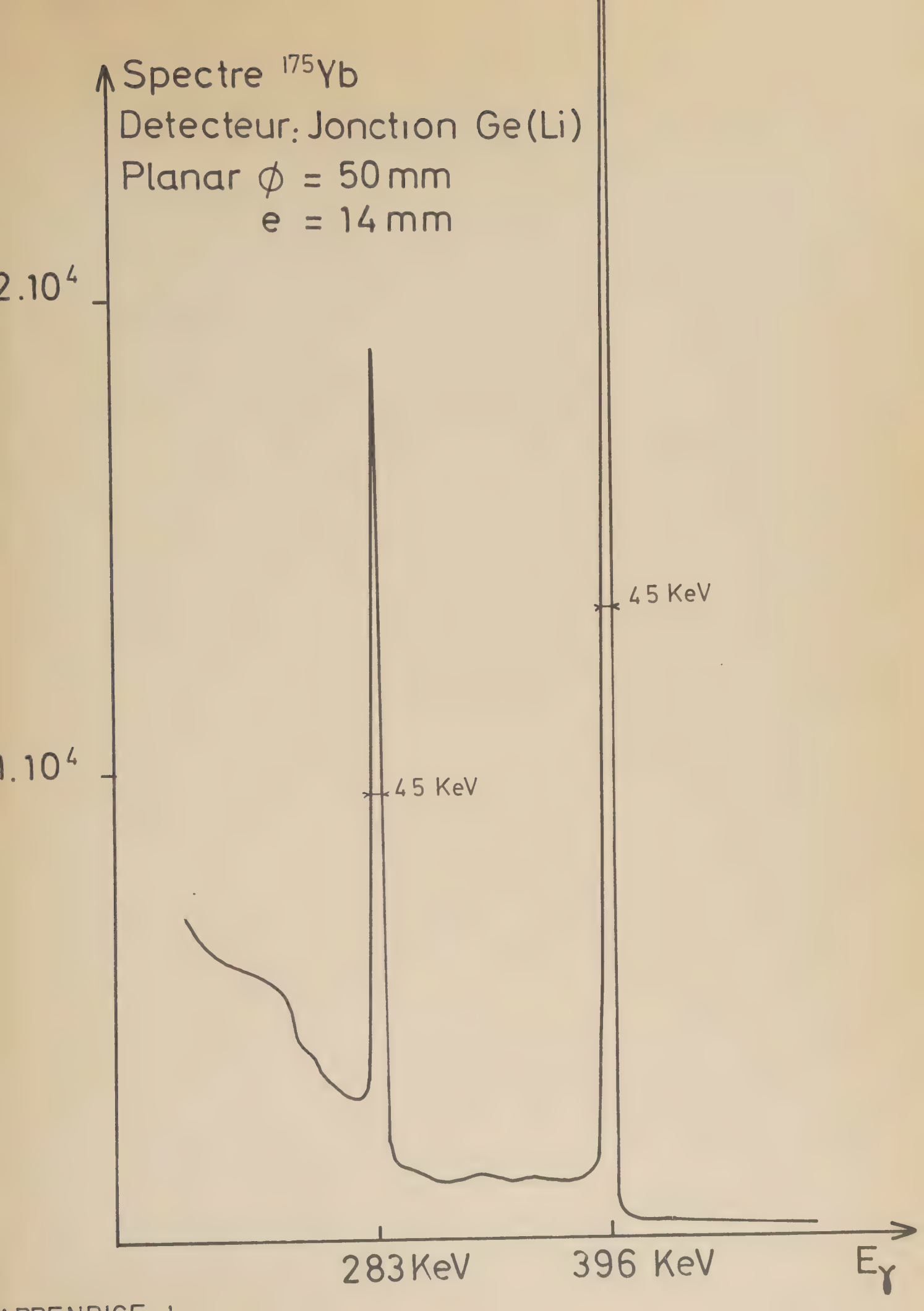








Isotope	μ_n en mn	δ	U_2 F_2	U_4 F_4	Ref.
^{60}CO	3,75		- 0,421	- 0,254	
^{54}Mn	3,302		- 0,495	- 0,447	
^{137m}Ce	0,69 ± 0,03		- 0,889	+ 0,443	(78)
^{175}Yb					
283 Kev	0,27 ± 0,01	-0,053	- 0,376	- 0,0011	(50)(60)
396 Kev		+0,100	+ 0,106	+ 0,006	


Spectre ^{175}Yb
Detecteur: Jonction Ge(Li)
Planar ϕ = 50 mm
e = 14 mm
2.10^4
1.10^4
45 KeV
45 KeV
283 KeV
396 KeV
E_γ

APPENDICE 1

APPENDICE IV

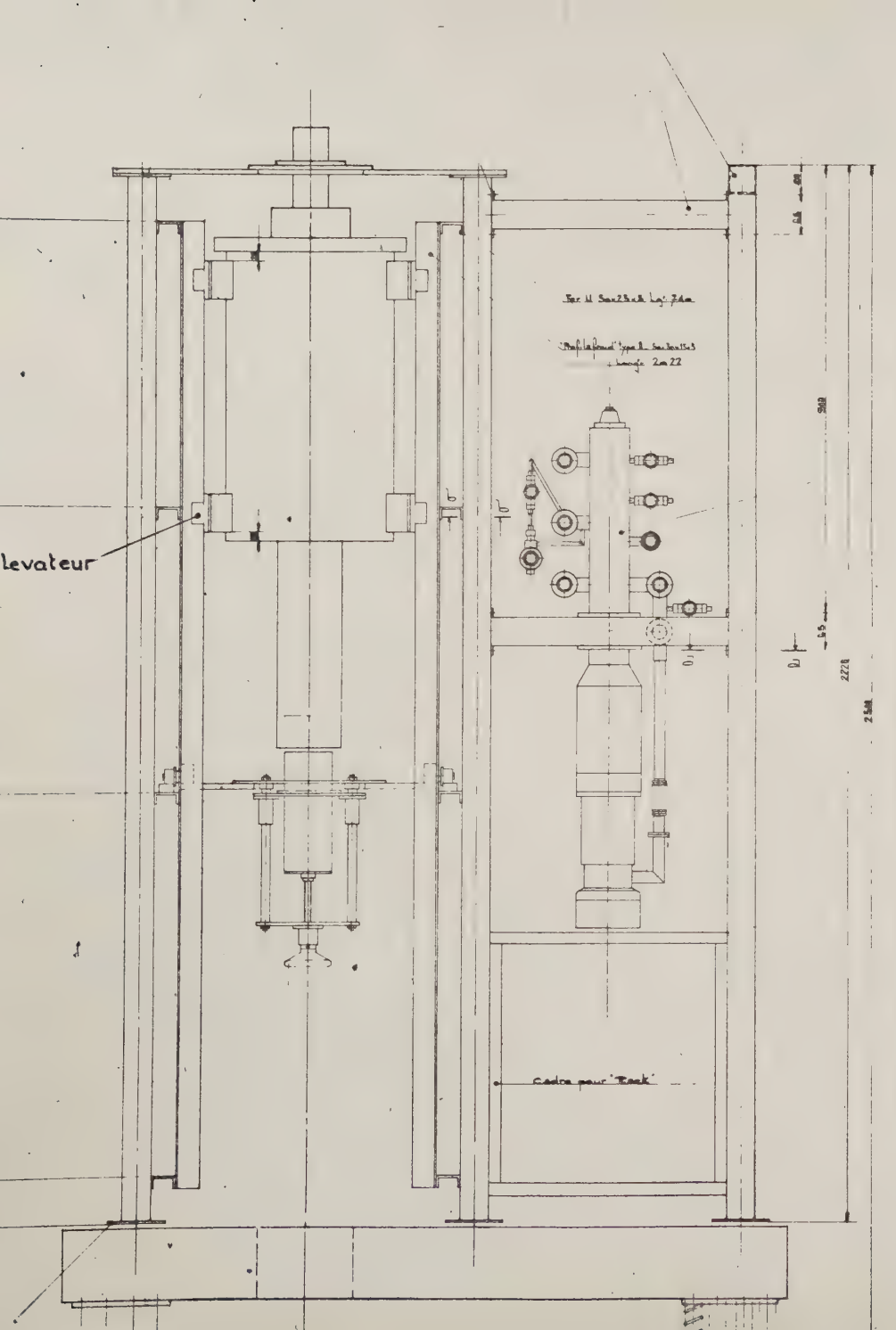
Schémas.

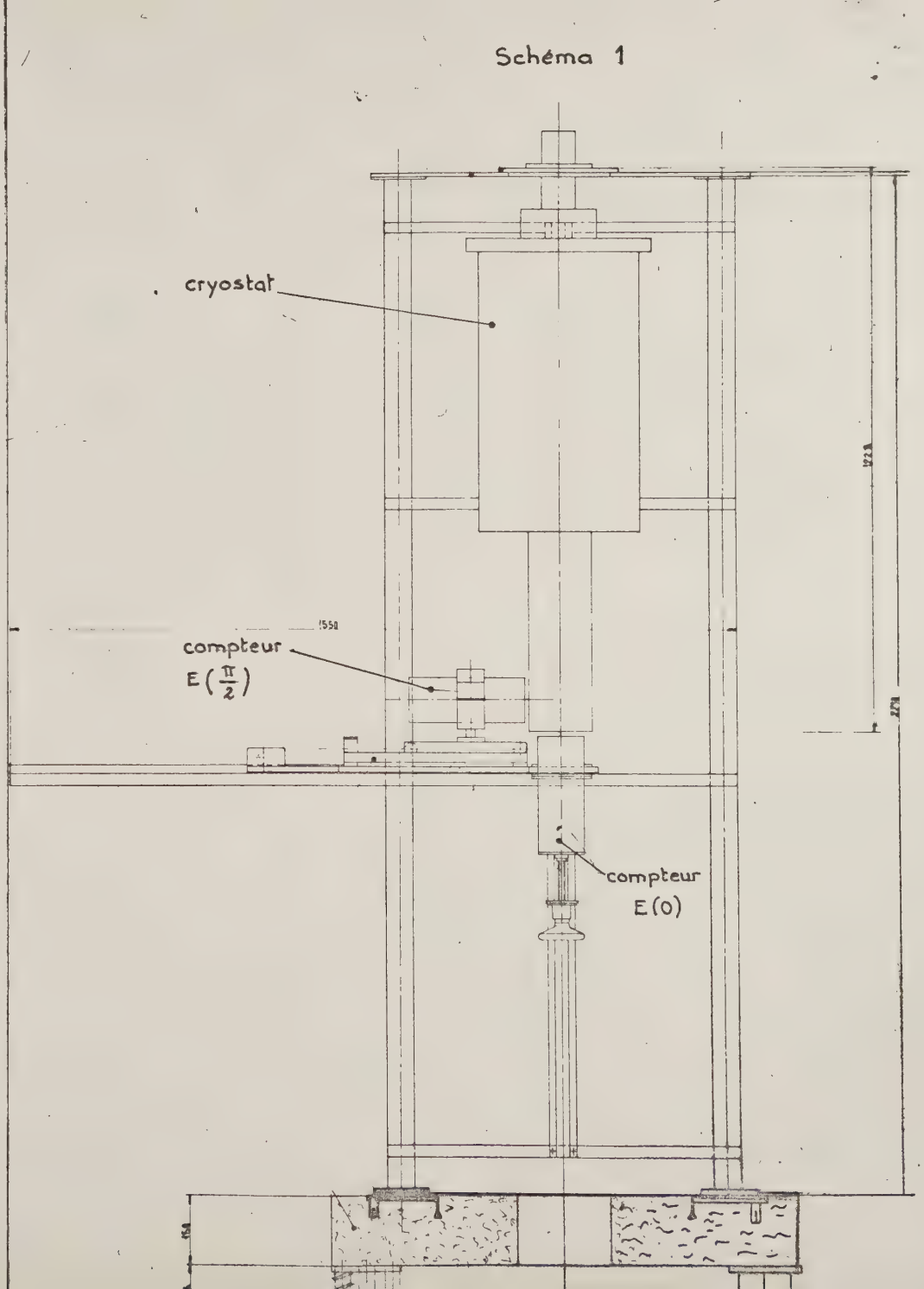
1/ Ensemble cryogénique.

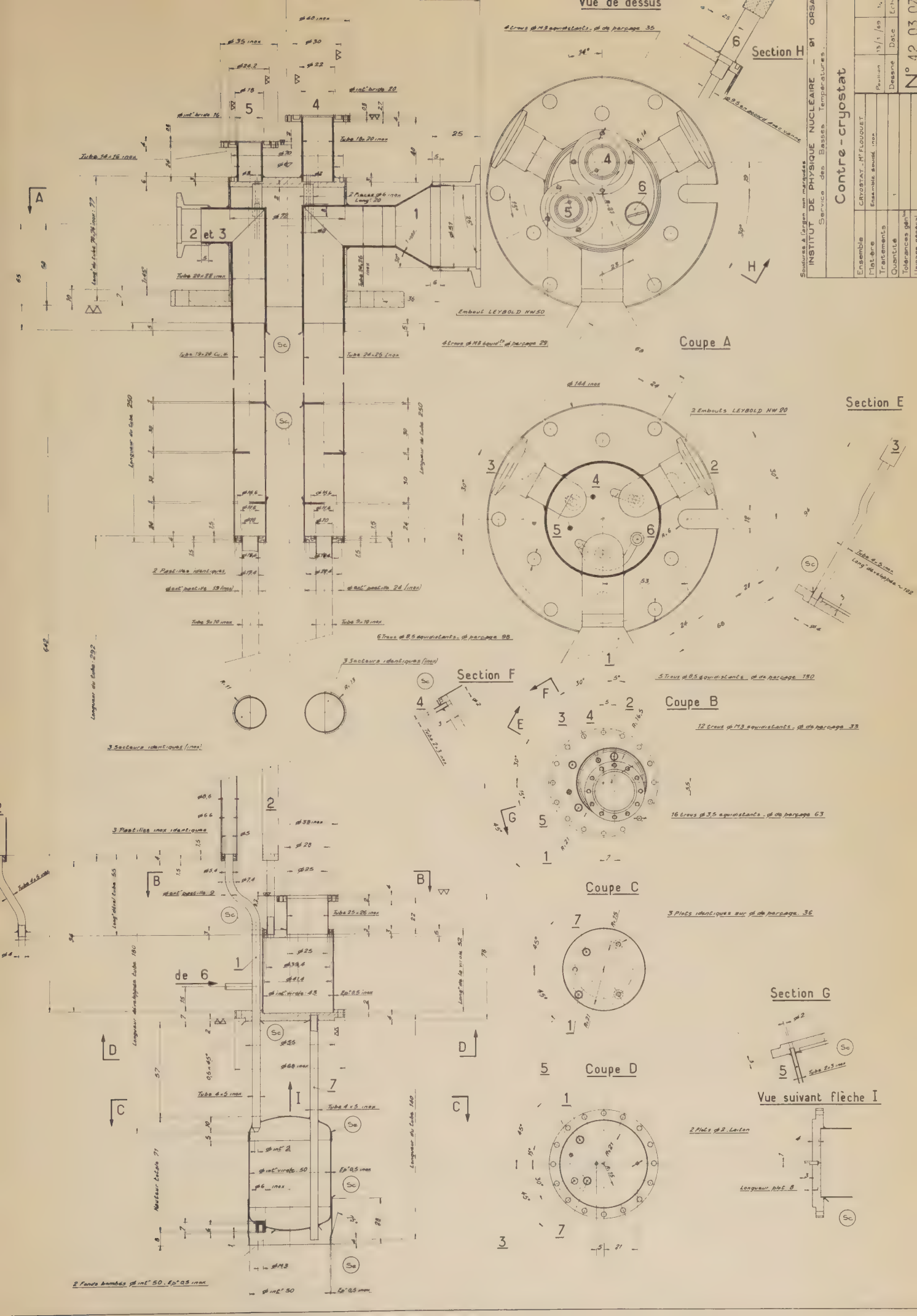
2/ Contre cryostat.

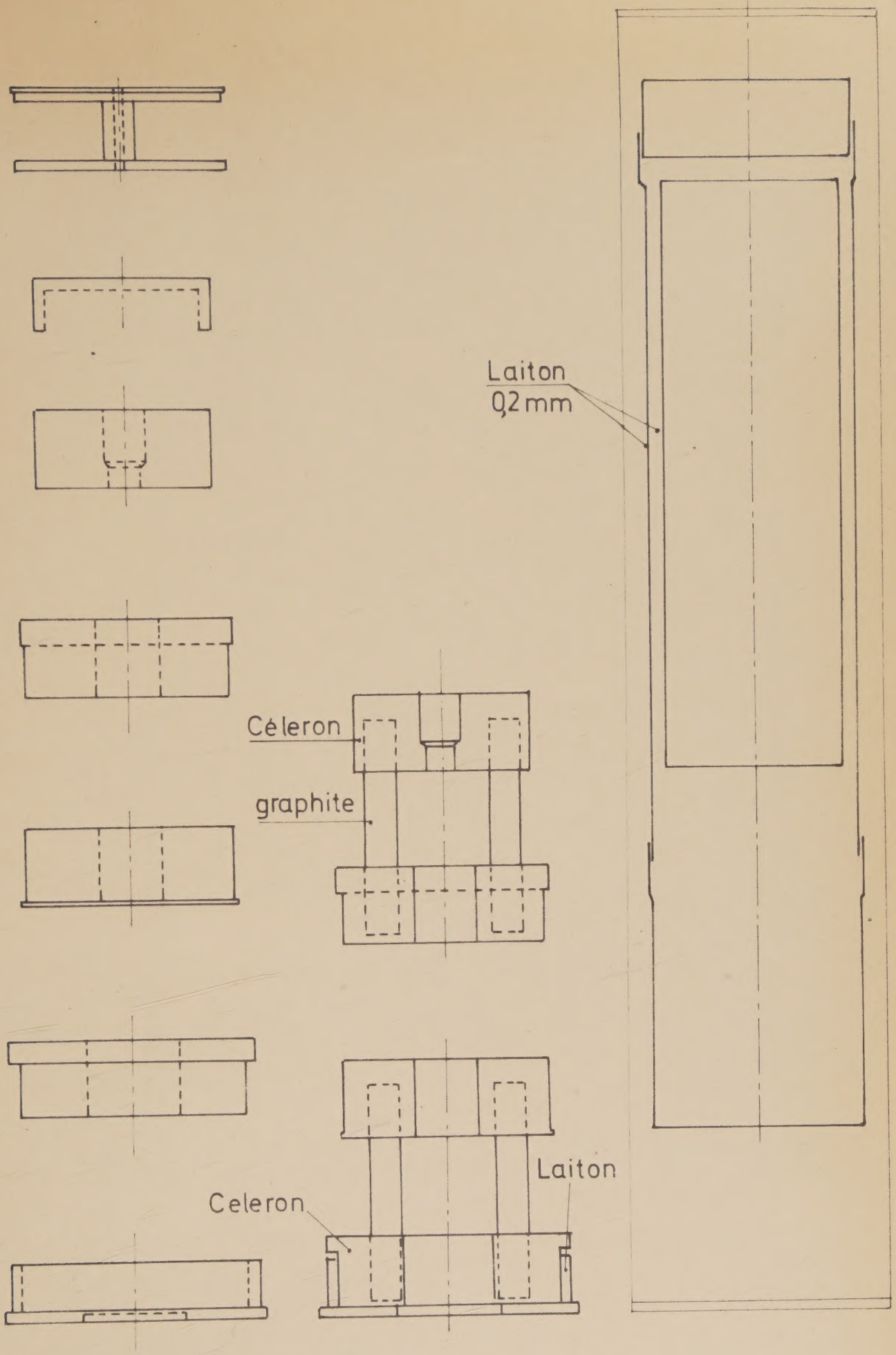
3/ Sel-Montage

Schéma 1


levateur
Cadre pour "Rack"


cryostat
compteur
E(π/2)
compteur
E(0)


Vue de dessus
Section H
Coupe A
Section E
Section F
Coupe B
Coupe C
Section G
Coupe D
Vue suivant Flèche I
INSTITUT DE PHYSIQUE NUCLÉAIRE - 91 ORSAY
Service des Basses Températures.
Contre-cryostat
CRYOSTAT - M. FLOUQUET
Ensemble
Matière
Traitements
Quantité
Dessiné
Date
Pavillon
13/1/69
N° 42 03 07



PETMBIOE 2 SCHEMA 3 SEL MONTAGE Ech: 1